Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

165. BAND, 1. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 27. NOVEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 165 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Miss, A., und F. Segal, Beiträge zur Ringpapierchromatographie. Mit 4 Textabbildungen 1

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. I. Solochrome Violet R als Indicator zur Mikro- und Makrotitration des Zirkoniums mittels ÄDTA 6

Pande, C. S., and T. S. Srivasta, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part I. Gravimetric Estimation of Zirconium by o-Phenylenedioxydiacetic Acid 11

Popa, G., D. Negoiu und Gh. Baiulescu, Colorimetrische Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob. Mit 2 Textabbildungen 16

Hunold, G. A., und W. Pietrulla, Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft. Mit 2 Textabbildungen 20

Lassner, E., R. Scharf und R. Püschel, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. III. Bestimmung von Wolfram und Molybdän in zusammengesetzten Proben (Bleilösung-PAR-Verfahren) 29

Szekeres, L., Die Bestimmung der Bromat- und Perjodationen nebeneinander . . . 32

Sanke Gowda, H., and G. Gopola Rao, Vanadametry. Assay of Isonicotinic Acid Hydrazide 36

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

165. BAND

MIT 73 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, diesen Band, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 165. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd el Raheem, A. A., and Abdel-Aziz Amin, Omega Chrome Black PPV, a New Metal Indicator 416

Agterdenbos, J., Y. C. de Wijs und J. E. Ordelman, Aufschluß von Bariumsulfat mit Chlorwasserstoffgas und Bestimmung des Bariums durch Titration des gebildeten Chlorids 421

Ceauşescu, D., Schnellbestimmung von Sulfat-, Chlorid- und Nitration im Wasser in einer Probe 424

Claassen, A., and L. Bastings, The Gravimetric Determination of Nickel with Dimethylglyoxime in the Presence of Copper 354

Decker, P., und K. Kikodse, Charakterisierung von komplizierten Naturstoffgemischen durch simultane mehrdimensionale Papierchromatographie. Mit 3 Textabbildungen 337

Ehrlich, P., und Th. Keil, Borsäurebestimmung in Gläsern durch Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Methanols. Mit 1 Textabbildung 188

Geilmann, W., und K.-H. Neeb, Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte. Mit 1 Textabbildung 251

Halfter, G., Ein Verfahren zur Bestimmung des Bedarfes an Nitriermittel organischer Verbindungen für analytische Zwecke 275

Hunold, G. A., und W. Pietrulla, Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft. Mit 2 Textabbildungen 20

Jentzsch, D., und G. Bergmann, Untersuchungen über die Beziehungen zwischen gaschromatographischen Retentionsverhältnissen und Dampfdruckverhältnissen. I. Aromatische Kohlenwasserstoffe. Mit 7 Textabbildungen 401

Jureček, M., M. Souček, J. Churáček und F. Renger, Identifizierung der höheren n-Alkylgruppen in alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit Chromsäure. Mit 3 Textabbildungen 109

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. I. Solochrome Violet R als Indicator zur Mikro- und Makrotitration des Zirkoniums mittels ÄDTA 6

Lassner, E., R. Scharf und R. Püschel, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. III. Bestimmung von Wolfram und Molybdän in zusammengesetzten Proben (Bleilösung-PAR-Verfahren) 29

Lassner, E., R. Scharf und P. L. Reiser, Zur komplexometrischen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen in Wolframlegierungen 88

Majumdar, A. K., and S. P. Bag, Quinolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium 247

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, Bismuthiol I as an Analytical Reagent. Estimation of Bismuth and Palladium 100

Miss, A., und F. Segal, Beiträge zur Ringpapierchromatographie. Mit 4 Textabbildungen 1

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part I. Gravimetric Estimation of Zirconium by o-Phenylenedioxydiacetic Acid 11

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part II. Gravimetric Estimation of Zirconium by m-Phenylenedioxydiacetic Acid 343

Pietsch, R., Ein Beitrag zur Aufarbeitung von Jodrückständen. Mit 1 Textabbildung 429

Seite

Pirtea, Th. I., und V. Constantinescu, Eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium in Gegenwart von anderen Elementen in Legierungen und Mineralien 183
Popa, G., D. Negoiu und Gh. Baiulescu, Colorimetrische Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob. Mit 2 Textabbildungen 16
Rao, G. Gopala, and G. Somidevamma, Volumetric Determination of Iron(III) with Hydroxylamine as a Reducing Agent 432
Rao, K. Bhaskara, Dichrometric Determination of Thallium(I) 193
Rao, K. Bhaskara, Vanadametry. Determination of Trivalent Antimony; Use of Iodine Monochloride Catalyst 195
Riemschneider, R., und J.-C. Hilscher, Zur Chemie von Polyhalocyclopentadiënen und verwandten Verbindungen. XIV. Mitteilung. Über die quantitative Bestimmung von Thiodan 278
Sanke Gowda, H., and G. Gopola Rao, Vanadametry. Assay of Isonicotinic Acid Hydrazide 36
Saxena, R. S., and C. S. Bhatnagar, Potentiometric Studies on Bismuth Ferrocyanide and the Determination of Bismuth. With 4 Figures in the Text. . . 95
Scheffer, F., E. Welte und K. Müller, Zur Methodik der papierchromatographischen Bestimmung von Mono- und Oligosacchariden in grünen Pflanzen und Früchten. Mit 7 Textabbildungen 321
Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part II. Metal Tartrate Complexes 81
Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part III. Metal Citrate Complexes 179
Stevančević, D. B., Direct Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Copper in High Purity Uranium with Oxaldihydrazide. With 2 Figures in the Text 348
Szekeres, L., Die Bestimmung der Bromat- und Perjodationen nebeneinander 32
Szekeres, L., und E. Bakács-Polgár, Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander . . . 85
Tišler, M., p-Chlorbenzoylisothiocyanat als Reagens zur Charakterisierung von primären und sekundären Aminen 272
Török, T., M. Kovács und S. Kerekes, Untergrundkorrektur und Auswertung mit einem projizierbaren Graphikon für die Spektralanalyse. Mit 2 Textabbildungen 241
Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. IV. Untersuchung über die Verteilung der Oxinatokomplexe des Calciums und ihre photometrische Bestimmung in Chloroformlösung. Mit 5 Textabbildungen 161
Yamaguchi, Sh., Magnetische Analyse des in Nickeloxyd eingeschlossenen Nickels durch Elektronenbeugung. Mit 5 Textabbildungen 105
Ziegler, M., und W. Rittner, Die Trennung des Kobalts von Nickel mit Anionenaustauschern und die photometrische Bestimmung des Kobalts als Cyanatkomplex. Mit 2 Textabbildungen 197
Zimmer, H., Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Thallium. Mit 1 Textabbildung 268

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Flammenphotometrie (J. Fischer und A. Doiwa) 118
Anordnung zur gleichzeitigen Messung des p_H-Wertes während einer spektralphotometrischen Messung (H. E. Boaz und J. W. Forbes) 119
Gaschromatographie (C. Mousseбois und G. Duyckaerts; N. M. Turkel'taub und L. Ju. Abramovič; A. Zlatkis; W. H. McFadden; F. Dupire und G. Botquin; C. H. Amberg) 119
Papierchromatographie (J.-P. du Ruisseau; F. Micheel) 122

Seite

Trennung von Stoffen mit sehr ähnlichen Eigenschaften mittels Verdrängung von Ionenaustauschern (B. Trémillon; J. Coursier und J. Huré) 122
Empfindlichkeitssteigerung chromatographischer Bestimmung (S. P. Jankov) 123
Papierelektrophorese (A. K. Majumdar und B. R. Singh; A. K. Majumdar und H. G. Mukherjee; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. K. Majumdar und B. R. Singh; H. G. Mukherjee; A. K. Majumdar und B. R. Singh; Z. Pučar; H. Michl) 123
Chromatographische und elektrophoretische Methoden zur Trennung von Isotopen (M. Chemla) 125
Potentiometrie bei konstantem Strom (R. Gauguin) 125
Chronopotentiometrische Messungen im Schmelzfluß (H. A. Laitinen und H. C. Gaur; H. A. Laitinen und W. S. Ferguseon) 125
Coulometrie (F. Čůta; P. S. Tutundžić; D. G. Davis und J. J. Lingane; R. D. Weaver und G. C. Whitnack; G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky; T. Meites und L. Meites) 126
Coulometrisch-potentiometrische Analyse im Milligrammbereich (H. Lüdering; W. Koch und H. Lüdering) 127
Polarographie (I. M. Kolthoff und Y. Okinaka; I. M. Kolthoff, Y. Okinaka und T. Fujinaga; M. Ishibashi und T. Fujinaga; M. Ishibashi und T. Fujinaga; V. Gutmann und G. Schöber; Ja. P. Gochštein; R. Kalvoda; J. Heyrovský; R. Kalvoda; R. Kalvoda) 128
Amperometrie (O. A. Songina; H. L. Kies) 130
Apparatur zur Wasserbestimmung nach Karl Fischer mittels der Dead stop-Methode (G. Nemitz) 130
Hochfrequenzmeßtechnik in der analytischen Chemie (F. Oehme; V. A. Zarinski und I. R. Mandel'berg) 131
Urtitersubstanzen zur Einstellung von ÄDTA-Lösungen (P. F. Lott und K. L. Cheng) 131
1,2-Cyclodecandioxim als Reagens (P. Collins und H. Diehl) 131
Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure (R. Pietsch; R. Pietsch) 132
Quantitative Sedimentationsanalyse (W. Kromrey). Mirt 1 Textabbildung . . 132
Chemisches Experimentieren unter dem Mikroskop (A. A. Benedetti-Pichler) 133
Registriercolorimeter für mikrochemische Bestimmungen (A. K. Solomon und D. C. Caton; O. H. Lowry und O. A. Bessey) 133
Selbstgebaute registrierende Thermowaage (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt und J. A. Brabson) 133
Emissionsspektralanalyse (N. N. Semenov; F. W. Anderson und J. H. Moser; H. Diebel; F. Hegemann und H.-H. Rüssmann; W. H. Tingle und C. K. Matocha; I-Djen Ho, Shih-Cho Li und Thang-Soo Wang; L. C. Flickinger, E. W. Polley und C. A. Galletta) 436
Verwendung chromatographischer Trennungen in der qualitativen Analyse (K. M. Olšanova und K. V. Čmutov; K. M. Olšanova und K. V. Čmutov) . 439
Gaschromatographie (H. Pichler und H. Schulz). Mit 2 Textabbildungen . . 439
Anwendung der Fällungspapierchromatographie zur Analyse anorganischer Kationen (F. N. Kulaev; D. A. Varichev und F. N. Kulaev; F. M. Šemjakin) 441
Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Mikroanalysen (F. L. Hahn) . 442
Polarographie (G. C. Barker; G. C. Barker und J. L. Jenkins; O. Kempiński). Mit 1 Textabbildung 442
Flüssigkeitsmeßkammer zur Messung flüssiger Proben nach dem Scintillationsverfahren (S. Greenfield). Mit 1 Textabbildung 443
Anwendung der Prinzipien der totalen Ionisation auf die massenspektrometrische Analyse (G. F. Crable und N. D. Coggeshall) 444
Quantitative Sedimentationsanalyse (W. Kromrey; W. Kromrey) 444
Die Anwendbarkeit des Selenharnstoffs in der analytischen Chemie (A. T. Pilipenko und I. P. Sereda) 444
Die Anwendung von Natriumhypochloritlösung als oxydierender Maßflüssigkeit (B. Singh und S. Singh) 445

Seite

Dialkyl- und Diaryldithiophosphorsäuren als analytische Reagentien (A. I. Busev und M. I. Ivanjutin; A. I. Busev und M. I. Ivanjutin) 445
Neue Komplexone (R. P. Lastovskij, Ju. I. Vainštein, N. M. Djatlova, V. Ja. Tomkina und I. D. Kolpakova; R. P. Lastovskij, Ju. I. Vainštein, N. M. Djatlova und I. D. Kolpakova) 446
Neue Indicatoren für die Komplexometrie (R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West) 446
Empfindlichkeit der Indicatoren und Titrationsfehler in der Komplexometrie (J. Körbl und R. Přibil) 447
Neue Fluorescenzindicatoren und ihre Anwendung bei Neutralisationstitrationen (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher) 447
Vermeidung des Einschleppens von Verunreinigungen bei der Darstellung und Analyse hochreiner anorganischer Substanzen (F. A. Pohl). Mit 1 Textabbildung 448
Kristallwasserbestimmung (R. Uggla). Mit 1 Textabbildung 449
Bestimmung der freien Säure in Lösungen hydrolysierbarer Salze (G. L. Booman, M. C. Elliott, R. B. Kimball, F. O. Cartan und J. E. Rein) . . 449
Hochfrequenztitrimeter (Y. Conseiller und J. Courteix). Mit 1 Textabbildung 449

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer (A. K. Mukherji und A. K. Dey; A. K. Mukherji und A. K. Dey; E. Papafil, M. Papafil und V. Macovei; E. Papafil, M. Papafil, A. Kleinstein und V. Macovei) 134
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als Indicator bei der komplexometrischen Titration von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel (K. L. Cheng) 135
Trennung von Kupfer(II) und Eisen(III) durch Ionenaustausch (Z. Marczenko) 135
Silber (S. K. Siddhanta und S. N. Banerjee; L. N. Lomakina, N. I. Tarasovič und P. K. Agasjan; K. L. Cheng) 136
Colorimetrische Mikrobestimmung von Magnesium in Gegenwart von Calcium (G. Hunter) 137
Bestimmung von Zink und Cadmium in Form der Cyanoferrate durch radiometrische Titration (I. P. Alimarin und I. M. Gibalo; I. M. Gibalo und V. M. Byrko) 137
Maßanalytische Bestimmung binärer Gemische von Zink oder Cadmium mit Magnesium, Strontium oder Barium (H. Khalifa; H. Khalifa, R. Patzak und G. Doppler) 138
Maßanalytische Bestimmung von Aluminium und Magnesium in Form der Oxinate (R. M. Powers, R. A. Day jr. und A. L. Underwood; C. C. Miller und I. C. McLennan) 138
Thermische Zersetzung der Oxalate von Sc, Y, La und einiger Seltener Erden (W. W. Wendlandt) 139
Absorptionsspektren der Chloride der Seltenen Erden (D. C. Stewart und D. Kato) 139
Thermolyse von Thoriumniederschlägen (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 140
Uran (Z. Nagy und Gy. Almássy; Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub; W. H. Hardwick und M. Moreton-Smith; R. F. Clayton, W. H. Hardwick, M. Moreton-Smith und R. Todd; G. H. Morrison und J. F. Cosgrove). Mit 1 Texatbbildung 140
Gallium (Gh. Baiulescu; V. A. Nazarenko und S. Ja. Vinkoveckaja; S. Ja. Vinkoveckaja und V. A. Nazarenko) 142
Indium (V. M. Vladimirova; H. Flaschka und F. Sadek; B. S. Cyvina und V. M. Vladimirova) 143
Coulometrische Titration geringer Mengen Cyanid (E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers) 144
Mercurimetrische Bestimmung von Rhodanid-, Cyanid- und Quecksilber(II)-Ionen (J. Bognár; J. Bognár und O. Jellinek) 145

Seite

Schnellanalyse von Gemischen, die Ammoniak und Methylamine enthalten (N. F. Alekseev, L. G. Jakobson, M. P. Dvinjanina und N. N. Lavrent'eva; N. F. Alekseev und M. P. Dvinjanina) 145
Papierchromatographische Bestimmung der Ammonium-, Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Thalliumionen als Pikrate (F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov; W. Matthias) 146
Colorimetrische Bestimmung von Nitraten (J. M. Pappenhagen) 146
Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Di-(Pyro-)phosphat neben Mono-(Ortho-)phosphat (W. B. Chess und D. N. Bernhart) 147
Papierchromatographische Trennung der Polyphosphate (J.-P. Ebel und Mitarb.; A. E. R. Westman, A. E. Crowther und Mitarb.; E. Karl-Kroupa; G. G. Berg) 148
Polarographische Untersuchung von Natriumdithionit (F. Péter) 148
Sulfat (J. A. Coch Frugoni; I. Iwasaki, S. Utsumi, K. Hagino, Z. Taru-tani und T. Ozawa; L. Légrádi und S. Füsti Molnár) 149
Fluor (Z. Szabó, M. Beck und K. Tóth) 150
Chlorid, Bromid, Jodid (A. L. Juliard; A. J. Martin) 151
Eisen (O. A. Songina, N. G. Kemeleva und M. T. Kozlovskij; P. S. Tutundžić und S. Mladenović) 152
Colorimetrische Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer (R. Ralea und N. Iorga) 152
Trennung des Lithiums von Natrium (A. D. Jouy und J. Coursier; J. Coursier und J. Huré) 280
Gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Kalium bei der flammenphotometrischen Bestimmung (K. E. Stumpf und T. Gonsior) 280
Spektrochemische Bestimmungsmethode für Caesium und Rubidium (J. Medek und F. Valeška) 281
Papierchromatographische Trennung des Kupfers von anderen Metallen (Gy. Almássy und I. Dezsö) 281
Darstellung der Oxinkomplexe von Gold(III) und Titan(III) (H. M. Stevens) 281
Anwendung von Hydroxynitrochalconen in der Mikroanalyse zum Nachweis der Erdalkalimetalle (Gy. Almássy, I. Dezsö und T. Széll) 282
Komplexometrische Titration von Calcium unter Anwendung von Eriochromrot B als Indicator (L. Jankovits und L. Erdey) 282
Spektralphotometrische Bestimmung von Zink mit „Zincon" (R. M. Rush und J. H. Yoe; R. H. Maier) 283
Cadmium (Ch. Cimerman und R. Pavlovec; J. L. Walter und H. Freiser; W. D. Nordling) 283
Thermolyse der Chelate von Cadmium, Kupfer(II), Kobalt(II) und Nickel mit 2-(o-Hydroxyphenyl-benzoxazol (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; J. L. Walter und H. Freiser; R. G. Charles und H. Freiser; E. E. Byrn und J. H. Robertson) 283
Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen (I. Ubaldini und S. Cassata) 284
Flammenphotometrische Aluminiumbestimmung (J. Cencelj) 284
Maßanalytische Bestimmungsmethoden von Aluminium und Zink unter Verwendung von Fluorescenzindicatoren (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher; Z. Holzbecher) 285
Seltene Erden (G. Brunisholz und R. Cahen; G. Brunisholz und M. Randin; G. Muto und M. Mamiya) 286
Thorium (J. Mašek; A. M. Lukin und G. B. Zavarichina; G. G. Karanovič; R. Přibil und E. Körös) 286
Uran (Z. I. Dizdar und I. D. Obrenović; W. H. Davenport jr. und P. F. Thomason; B. Bieber und Z. Večeřa; K. Seidl und M. Beránek; M. W. Desai und T. K. S. Murthy; Ju. V. Moračevskij und A. A. Sacharov; J. H. Kennedy und J. J. Lingane; J. J. Lingane und R. T. Iwamoto; J. J. Lingane und J. H. Kennedy) 287
Thallium (E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka; E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka) 290

Seite

Photometrische Bestimmung von Zirkonium neben Hafnium (H. Freund und W. F. Holbrook) 290
Bestimmung von höheren Mangan- und Bleioxyden (E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka; L. Mráz, V. Simon und J. Zýka) 291
Arsen (A. H. M. Cosijn und H. J. van der Molen; J. K. Lee und R. N. Adams; R. N. Adams; W. D. Cooke und N. H. Furman) 360
Titration von Arsen(III), Hydrazin, Thiosulfat und Rhodanid mit Jodat (M. G. Bapat und S. V. Tatwawadi; M. G. Bapat und B. Sharma) 361
Nachweis von Schwefelspuren (W. Noddack und I. Noddack) 362
Sulfat (N. Iritani und T. Tanaka; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; T. A. Bengtsson; W. Geilmann und W. Gebauhr; B. B. Bauminger; R. Belcher, A. J. Nutten, E. Parry und W. I. Stephen) . . 362
Trennung von Sulfat und Tellurat (K. Kimura, N. Ikeda, M. Inarida und H. Kawanishi) 363
Coulometrische Bestimmung von Chrom (L. Meites; L. Meites) 364
Trennung von Molybdän und Rhenium (D. I. Rjabčikov und L. V. Borisova) . 364
Fluor (Z. G. Szabó, M. T. Beck und K. Tóth) 365
Maßanalytische Bestimmung von Chlorid (E. Dannenberg) 365
Analyse von Mischungen von Chloriden und Bromiden (I. Ubaldini und F. Capizzi Maitan; L. Nebbia und B. Pagani; R. Berg; I. Ubaldini und L. Nebbia; W. Rieman III und S. Lindenbaum; R. C. de Geiso, W. Rieman III und S. Lindenbaum) 365
Nachweisreaktion für Perchlorat (F. Feigl und D. Goldstein) 367
Polarographische Bestimmung von Bromionen (L. Kékedy, F. Mánok und I. Albu) 367
Methode von Fleury und Lange zur Bestimmung von Perjodat (P. F. Fleury und J. Lange; A. F. Reid) 367
Eisen (E. Schwimmer; M. J. Holdoway und J. L. Williams) 367
Chelatkomplexe von Eisen(II) und Kobalt(II) mit 2,6-Bis-(4-äthyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin (G. F. Smith und W. M. Banick) 368
Kobalt (T. Imai und K. Seto; L. Bartha und S. Görög; V. F. Toropova und O. S. Strekalova; A. K. Ždanov, V. A. Chadeev und G. P. Moiseeva 368
Papierchromatographische Trennung einiger isomerer Kobalt- bzw. Chromkomplexe (E. Buchar und K. Suchý) 370
Destillation von trägerfreiem Ruthenium (T. Kambara) 370
Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Wasserstoffperoxyd (H. Izadian und P. Mergault) 450
Nachweis von Kalium (F. Lupant- André) 450
Die colorimetrische Bestimmung von Silber (S. Hara) 451
Die colorimetrische Bestimmung von Gold (S. Hara) 451
Die Bestimmung von Calciumsuperoxyd, -peroxyd, -hydroxyd und -carbonat nebeneinander (R. S. Johnston, E. D. Osgood und R. R. Miller) 451
Seltene Erden (M. Lederer). Mit 1 Textabbildung 451
Thorium (G. M. Saxena und T. R. Seshadri; H. Flaschka und H. Abdine; A. I. Busev, L. V. Kiseleva und A. I. Čerkesov) 452
Die Verwendung von Mercaptobenzthiazol zur gravimetrischen Bestimmung von Thorium, Aluminium, Beryllium und Zink (G. Spacu und Th. I. Pirtea; G. Spacu und M. Kuraš) 453
Uran (V. I. Kuznecov; L. V. Elinson und V. A. Oleznjuk) 454
Indium (E. N. Deičman und I. V. Tananaev; D. Cozzi und G. Raspi) 455
Die komplexometrische Bestimmung des Thalliums (A. I. Busev und V. G. Tipcova; K. L. Cheng und R. H. Bray; H. Flaschka und H. Abdine) . . 456
Eine gravimetrische Bestimmungsmethode des Bleis (D. Pirtea und Gh. Baiulescu) 456
Die colorimetrische Titanbestimmung mit 2,2,7-Trihydroxy-9-phenylfluoron (H. Sano) 456
Zirkonium (J. P. Young, J. R. French und J. C. White) 457
Die Bestimmung von Hydrazin (H. McKennis jr., J. H. Weatherby und E. P. Dellis) 457

Seite

Quantitative Bestimmung von Vanadium und Chrom durch photonometrische Titration (C. E. Bricker und S. S. Schonberg) 457
Trennung und spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Niob (G. R. Waterbury und C. E. Bricker) 458
Tellur (I. P. Onufrienok und V. M. Aksenenko) 459
Die Mikrobestimmung von Chrom mit 1,5-Diphenylcarbohydrazid (T. L. Allen) 459
Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Hypochlorit, Chlorid und Chlorat nebeneinander (C. Liteanu, V. Medeanu und M. Cosma) 460
Die Anwendung von Jodmonochlorid-Maßlösung zur potentiometrischen Bestimmung von Eisen(II), Titan(III) und ÄDTA (J. Čihalík) 460

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Störungen, die bei der Bestimmung des Tritiumgehaltes organischer Substanzen auftreten (S. Monfeuga) 291
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (J. Körbl; E. Knížáková und J. Körbl) 292
Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren zur Untersuchung einiger Halogen- und Sauerstoff-Halogen-Derivate von Pyridin (V. B. Fish und Ph. R. Collier; J. O. Ccle und C. R. Parks; V. B. Fish) 292

2. Qualitative und quantitative Analyse

Überblick über die historische Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse (A. Steyermark) 38
Coulometrische Bestimmung ungesättigter funktioneller Gruppen (J. W. Miller und D. D. De Ford; E. Manegold und F. Peters). Mit 1 Textabbildung 39
Quantitative Bestimmung von Alkoholen und Phenolen (P. Mesnard und M. Bertucat) 40
Thermische Zersetzung der Tetraphenylobor- und Cyanotriphenyloborderivate einiger Amine (W. W. Wendlandt) 40
Photometrische Bestimmung von Bis-(β-chloräthyl)-aminen (E. G. Trams) . . 41
Nachweis von N-Alkylhydroxylaminen (M. Masui und S. Fujioka) 41
Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe ihrer Semicarbazone (R. E. Dunbar und A. E. Aaland) 41
Mikrobestimmung von Tyrosin mit α-Nitroso-β-naphthol (M. Massin und A. B. Lindenberg; S. Udenfriend und J. R. Cooper) 41
β-Naphthollösung für die fluorimetrische Bestimmung von Äpfelsäure (O. H. Lowry u. Mitarb.; L. M. Sorensen und J. R. Matzke) 42
Quantitative Bestimmung von Monosacchariden auf Papierchromatogrammen (S. M. Martin) 42
Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung reduzierender Zucker auf Rundfilterchromatogrammen (W. Herb und H. Venner; H. Venner und W. Herb) 42
Zucker (W. R. Rees und T. Reynolds; E. M. Livingston, R. K. Maur-Meyer und A. Worthman; E. M. Livingston; D. A. L. Davies) 43
Bestimmung von geringen Mengen Hexosamin (D. Exley; G. Blix; L. A. Elson und W. T. J. Morgan) 44
Bestimmung von Acenaphthylen im Gemisch mit Acenaphthen (L. S. Solovejčik und A. P. Nikolajeva; E. W. Martin) 44
Bromatometrische Bestimmung einiger β-Naphtholsulfonsäuren (J. Laszlovsky; S. D. Forrester und D. Bain; W. F. Koppeschaar) 45
Alkalispaltung der Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyronderivate als mikrochemische Arbeitsmethode (R. Neu; R. Neu) 45
Bestimmung von Triterpensäuren auf Papierchromatogrammen (B. Pasich; C. R. Noller, R. A. Smith, H. G. Harris und J. W. Walker; R. Neher und A. Wettstein; U. Fiedler) 46

Seite

IR-spektroskopische Bestimmung von Alkylpyridinen (R. L. Bohon, R. Isaac, H. Hoftiezer und R. J. Zellner) 47
Trennung basischer Pyrazine (P. Dietrich und D. Mercier) 47
Papierchromatographische Bestimmung von Purinen (N. B. Chanda und S. Chakraborty; J. Michel) 47
Potentiometrische Titration von Amiden in Essigsäureanhydrid (D. C. Wimer) 370
Anwendung von Thiocarbohydrazid zur gravimetrischen Bestimmung von Aldehyden und einigen Ketonen (Cl. Duval und N. Dat Xuong; Cl. Duval und T. Ba Loc; R. Stollé und P. E. Bowles) 371
Bestimmung von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat (Rongalit) nebeneinander (L. Maros; W. Ledbury und R. Taylor) 371
Bestimmung von Crotonaldehyd (K. P. Stoljarov und V. S. Ivanov) 372
Papierchromatographische Trennung organischer und anorganischer, in Form ihrer Calciumsalze vorliegender Säuren (R. Monnet, F. Sabon, A. Viala und H. Grignon) 372
Trennung niederer Fettsäuren durch Hochspannungspapierelektrophorese (D. Gross) 372
Bestimmung sulfidischer, sulfoxydischer und sulfonischer Gruppen in langkettigen Fettsäuren (H. Susi, N. H. Koenig, W. E. Parker und D. Swern) 373
Trennung von Mono-, Di und Trichloressigsäure (W. Funusaka, T. Kojima, M. Ishibashi und H. Kita) 373
Anwendung von Formaldehyd zur Vermeidung von Artefacten bei der chromatographischen Bestimmung von Ketosäuren (D. Cavallini und B. Mondovi; G. H. N. Towers und D. C. Mortimer) 374
Polarographische Bestimmung von Flavean- und Rubeanwasserstoff (K. Suchý) 374
Arsenometrische Bestimmung von Oxalat (L. Szekeres, M. Zergényi-Balázsfalvy und L. Molnár) 374
Papierchromatographische Trennung der beiden isomeren Mononitro-p-toluidine (A. Waksmundzki, J. Ościk und Z. Frelek) 375
Bestimmung von p-Oxypropiophenon, Pinakon-Acetonverbindungen und Pinakolin (I. Gyenes und B. Stefkó; I. Gyenes) 375
Bestimmung von α- und β-Chlornaphthalin sowie Naphthalin mit Hilfe der UV-Spektroskopie (A. P. Kreškov, Ju. Ja. Michailenko und I. P. Smirenkina) 375
Bestimmung von Naphthalin-2,6-disulfonsäure und Naphthalin-2,7-disulfonsäure nebeneinander (W. Czerwiński; A. A. Spryskov und B. J. Karavajev; V. P. Persianceva und V. A. Šneider) 376
Identifizierung von Oxiranen (Epoxyden) (J. Bomstein) 377
Papierelektrophoretische Trennung von Cumarinen (S. Berlingozzi und V. Parrini; D. Berlingozzi und L. Fabbrini; L. Fabbrini) 377
Bestimmung von 1,1'-Ferrocendicarbonsäure in Gegenwart von Ferrocenmonocarbonsäure mittels Infrarotspektroskopie (E. F. Wolfarth) 377
Überblick über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der qualitativen organischen Mikroanalyse (N. D. Cheronis) 461
Analyse hochmolekularer silico-organischer Verbindungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie (A. P. Kreškov, Ju. Ja. Michailenko und E. A. Kiričenko) 461
Bromometrische Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Gemischen von Isopentan-Isopren-Isoamylen (B. A. Kazanskij, O. D. Sterligov, A. P. Belenkaja, G. Ja. Kondratjeva und P. S. Pavlova; K. W. Rosenmund und W. Kuhnhenn; H. P. Kaufmann; H. D. Halpern; A. Polgar und J. L. Jungnickel; R. F. Robey und H. K. Wiese) 462
Bestimmung von tertiären und quaternären Aminen (S. Sass, J. J. Kaufman, A. A. Cardenas und J. J. Martin; J. S. Sivadjian) 462
Die Bestimmung von Mikromengen Sesquimustard in Anwesenheit von Mustard (A. Koblin) 463

Seite

Verfahren zur Submikrobestimmung von N-Methylgruppen sowie von Alkoxyl und N-Methylgruppen nebeneinander (R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; J. Herzig und H. Meyer; R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; A. Friedrich) 463
Bestimmung von Chlorogensäure (J. Erkama und K. Kauppila) 464
Die potentiometrische Bestimmung von Acrylsäurenitril (A. P. Terrent'ev, S. I. Obtemperanskaja und M. M. Buzlanova) 464

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Alkoholbestimmung in Whisky (R. A. Nelson, M. J. Pro und A. P. Mathers) 153
Nachweis von raffiniertem Schmalz oder von Verschnitten von reinem mit raffiniertem Schmalz (H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert) . 153
Nachweis der Alkaliraffination von verdorbenem Schweineschmalz (J. Wurziger und E. Lindemann; F. Pallauf) 153
Oscillographisch-polarographische Bestimmung von Zinn in Obst- und Gemüsekonserven (Z. Malkus; R. Kalvoda) 154
Spektralphotometrische Untersuchung von Milchprodukten (M. E. Schulz und H. F. Hetzel) 155
Fettbestimmung in Mayonnaisen (W. Diemair und M. Müller; J. Grossfeld; H. Suter und H. Hadorn; N. Gerber und M. M. Craadijk) 155
Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut (L. Benedek) 156
Vitamine (A. Daghetta und O. Bruss; M. E. Wall und E. G. Kelley; M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. M. El-Sadr; A. Schaller und G. Raffay; A. Emmerie und M. van Eekelen) 156
Colorimetrische Bestimmung von α-Amylase (G. Jongh; R. M. Sandstedt, E. Kneen und M. J. Blish; E. G. Hoskam) 157
Gegenwärtiger Stand der quantitativen und qualitativen sensorischen (organoleptischen) Analyse von Lebensmitteln (D. J. Tilgner) 200
Bestimmung von Wasser in Kristallzucker (S. Hill und A. G. R. Dobbs; S. D. Gardiner und H. J. Keyte). Mit 2 Textabbildungen 201
Vitamine (A. Segre, C. Ciriello und M. Reviglio; D. Siliprandi und N. Siliprandi; Suzuoki-Ziro, M. Yoneda und M. Hori; D. Siliprandi und N. Siliprandi; C. F. Bruening, W. L. Hall und O. L. Kline; C. F. Bruening, J. D. Neuss, P. Numeroff und O. L. Kline; V. Šanda) . . . 203
Bestimmung von Mesulfan (Methylsulfon-N-trichlormethylsulfenyl-4-chloranilid) an Früchten (H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol) . 205
Farbstoffnachweis in Backwaren (H. Thiel) 205

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Manometrische Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes von Gasgemischen (H. Graetz und E. Negelein) 48
Nachweis von Halogeniden und Sulfat in atmosphärischen Staubteilchen (B. J. Tufts und J. P. Lodge jr.) 48
Wasser (M. Anbar; A. B. C. M.-S. A. C. Committee; J. Banks und J. Robson; F. Vieböck; E. Rancke-Madsen und T. Kjaerård; J. B. Rather jr., J. A. Grant, V. H. Gunther, C. E. Headington, J. H. Karschmer, S. S. Kurtz jr., A. R. Rescorla, F. M. Roberts, A. J. Stephenson, W. J. Troeller jr., und E. B. Tucker) 49
Analyse von Kupferlegierungen, besonders Bronzen (M. Kuhn) 51
Bestimmung von Kupfer und Zink in reinen Salzlösungen sowie die Bestimmung von Zink in Messing (K. K. Chatterji; K. K. Chatterji) 52
Komplexometrische Titration von Zink in Messingproben (C. Pépin-Donat) . 52
Komplexometrische Bestimmung von Nickel in Kupferlegierungen ohne vorherige Trennung (I. I. Kaliničenko) 53
Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Aluminium (F. R. Šejanova und V. P. Malenskaja; I. S. Mustafin und L. O. Matvejev) 53

Seite

Spektrochemische Spurenanalyse von Reinstaluminium und Aluminiumverbindungen (O. G. Koch) 54
Spurenanreicherung mit nachfolgender spektrochemischer Analyse von Titan und Titanverbindungen (O. G. Koch; O.G. Koch) 55
Photometrische Bestimmung von Eisenspuren in Wismut (E. Booth und T. W. Evett; G. F. Smith, W. H. McCurdy jr., und H. Diehl) 55
Eisen, Stahl (H. D. Burnham, J. Hower und L. C. Jones; R. Bartel und A. Goldblatt; R. Boulin und E. Jaudon; L. C. Flickinger, E. W. Polley und F. A. Galletta; S. Eckhard; H. Krempl und F. Bertram; I. S. Bowen und R. A. Millikan) 56
Bestimmung von Kobalt und Cadmium in Nickel hoher Reinheit (S. Je. Kreimer, N. V. Tužilina, V. A. Golovina und R. A. Tjabina; V. P. Živopiscev) 58
Papierelektrophoretische Trennung und quantitative Bestimmung Seltener Erden in Monazitsand (M. Maki) 58
Spektralanalyse von Silicatgesteinen (K. Lounamaa; B. J. Rushton und G. D. Nicholls; D. M. Shaw) 59
Simultanbestimmung von Kohlendioxyd und Wasser in Mineralien und Gesteinen (J. P. Riley) 59
Bestimmung von Schwefel in Thiosulfaten, Sulfiten, Rhodaniden und sulfidischen Erzen (T. Kiba, I. Akaza und N. Sugishita; T. Kiba und Mitarb. S. Ohashi) 60
Komplexometrische Titrationen in der Erzanalyse (H. Gundlach) 60
Bestimmung von Molybdän in Wolframerzen, Ferrowolfram und Rohwolframsäure (C. Winterstein) 60
Colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Gesteinen, Mineralen und Legierungen (I. S. Mustafin und L. O. Matvejev; M. Theis; A. Musil und M. Theis; J. H. Wood; L. Sommer und Z. Kolařík; F. R. Šejanova und V. P. Malenskaja) 61
Anwendung der IR-Spektroskopie auf die Bestimmung der Mineralbestandteile in Schlacken und feuerfesten Systemen (W. Pepperhoff; R. B. Fischer und Ch. E. Ring) 62
Bestimmung von freiem Kalk in gebranntem Kalk und in Silicatprodukten (M. R. Verma, V. M. Bhuchar, K. J. Therattil und S. S. Sharma) 63
Spektrochemische Bestimmung von Bor in Graphit (E. Golling; F. W. J. Garton) 63
Analyse eines Gemisches von metallischem Zinn, Zinn(II)-oxyd und Zinn(IV)-oxyd (F. Gauzzi; P. Spinedi und F. Gauzzi; V. V. Vasil'ev und R. N. Novikov) 64
Bestimmung kleiner Mengen Selen und Tellur in Stäuben der Bleiproduktion (V. P. Gladyšev; A. Jílek, J. Vřešťál und J. Havíř) 64
Schnellbestimmung von Nitrat und Nitrit in Fluorwasserstoffeisenbeize (K. Mukaewaki) 65
Aufschluß und Analyse von technischem Chromoxyd (V. G. Ščerbakov und R. M. Vejcman) 65
Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Nickelelektrolyten mit Nickeldiäthyldithiophosphat (A. I. Busev, M. I. Ivanjutin und E. M. Fejgina) . 66
γ-Absorptiometer für die Konzentrationsbestimmung von Schwermetallsalzen (D. H. Thurnau) 66
Papierchromatographische Untersuchung an 50 verschiedenen, in Spaltprodukten vorhandenen anorganischen Salzen (A. S. Kertes) 66
Amperometrische Titration von Chlorionen in Kupfer- und Zinksulfatlösungen (O. A. Songina; H. A. Laitinen und I. M. Kolthoff; I. M. Kolthoff und P. K. Kuroda) 67
Spektrochemische Bestimmung der Spuren von Verunreinigungen in kommerziellem Ammoniumchlorid (K. W. Beyer und O. T. Aepli) 67
Bestimmung des Gehaltes an aktivem Chlor in Hypochloritlösungen (S. S. Šraibman) 67

Seite

Bodenuntersuchung (K. Bollmeyer; H. Blachère und P. Ferry; P. Ferry und H. Blachère; B. Lubochinsky und J.-P. Zalta; A. Bouat und J. Dulac; E. Boken; F. Steenbjerg; S. G. Heintze) 67
Bestimmung der pflanzenwirksamen Phosphorsäure in Rohphosphaten (F. Scheffer, A. Kloke und G. Wittkopf) 69
Bestimmung von Kohlenresten in städtischem Müllkompost (F. C. Gerretsen und W. A. C. Campen) 70
Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in Fasermaterialien (O. Teszler und H. A. Rutherford) 157
Spektrochemische Spurenanalyse von Textilfaseraschen (O. G. Koch und G. A. Dedic) 157
Bestimmung von Carbonylgruppen in abgebauter Cellulose (J. Cyrot; V. W. Grunbaum, F. L. Schaffer und P. L. Kirk) 158
Feuchtigkeitsbestimmung von Reifen-Reyon (E. Husung) 159
Makro-Parr-Bombe zur Bestimmung von Schwefel in Reyongarn (M. J. Maurice und J. W. Y. Heynis) 159
Bestimmung des Schwefelsäureestergehaltes von unstabilisierter Nitrocellulose (P. E. Gagnon, K. F. Keirstead und B. T. Newbold; P. E. Gagnon, K. F. Keirstead und D. Yamasaki) 159
Analyse von gebrauchten Acetylierbädern in Baumwollwarenfabriken (E. M. Buras jr., A. S. Cooper und M. D. Cruz) 159
Bestimmung des Dialdehydgehalts von perjodatoxydierter Stärke (C. S. Wise und C. L. Mehltretter; C. Neuberg und E. Strauss) 160
Röntgenographische Mineralanalyse der Bauxite (H. Ginsberg und K. Wefers) 206
Bestimmung von Natrium und Kalium in Mineralien (N. S. Poluektov, M. P. Nikonova und R. A. Vitkun) 206
Bestimmung von Natrium in Aluminiumoxyden (L. Braicovich und M. F. Landi) 206
Gleichzeitige thermogravimetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Dolomit (T. Dupuis und J. Dupuis) 207
Komplexometrische Bestimmung von Zink in Zinkerzen (S. Atō, M. Tanabashi und I. Watanabe) 207
Spektrometrische Galliumbestimmung in Gesteinen und Mineralien (F. Culkin und J. P. Riley; H. Onishi und E. B. Sandell) 208
Abtrennung und titrimetrische Bestimmung von Thorium in Monaziten (S. Hara und S. Kitahara) 208
Anwendung radiometrischer Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Uran, Thorium, Radium und Kalium (A. S. Serdjukova und Ju. T. Kapitanov) 209
Bestimmung von Phosphat in Urankonzentraten und -lösungen (K. F. Sporek) 209
Chrombestimmung in Erzen und Zwischenprodukten ihrer Verarbeitung (J. Průša und E. Skokan) 209
Bestimmung des isotopisch verdünnbaren Calciums im Boden mit Hilfe von ^{45}Ca (G. Schilling) 210
Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes in Böden und Humusextrakten (J. Sarkadi) 211
Arsenbestimmung in Aluminiumoxyd-Platin-Katalysatoren für das Benzin-Reforming-Verfahren durch Neutronenaktivierung (G. F. Shipman und O. I. Milner) 211
Automatische Apparatur zur Bestimmung flüchtiger Bestandteile in Kohle, Koks und Holz (R. P. Hensel und S. A. Jones) 212
Gesamtschwefelbestimmung in Kohle und Koks (R. A. Mott und H. C. Wilkinson; W. Schuhknecht und H. Kunz; R. A. Mott, D. A. Ruell und H. C. Wilkinson; R. A. Mott und H. C. Wilkinson) 212
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Koks (S. G. Hindin, J. K. Lee und S. W. Weller). Mit 1 Textabbildung 212
Chromatographische Zerlegung von Braunkohlenteer (E. Leibnitz, W. Schmidt und E. Gundermann) 213

Seite

Rohbenzol (S. Z. Šulga; O. V. Fialkovskaja; D. A. Forss und E. A. Dunstone) . . . 214
Chromatographische Untersuchung der Verteilung einzelner einfacher Stoffe in pflanzlichen Geweben (R. N. Greenshields) . . . 215
Mikrobestimmung von Stickstoff in Blättern (Ph. de Montleau und J. Delmas) . . . 215
Bestimmung des Nitratstickstoffes in Pflanzen (H. Nõmmik) . . . 215
Schnellmethode zur Bestimmung von radioaktivem Phosphor in Pflanzenmaterial (R. J. Lewis und W. A. Seay; A. J. Mackenzie und L. A. Dean) . . . 216
Bestimmung von Maleinylhydrazid-Rückständen auf Pflanzenmaterial (C. Anglin und J. H. Mahon; P. R. Wood) . . . 216
Papierchromatographische Bestimmung von Raffinose bzw. Melibiose in Pflanzenmaterial (A. Bevenue und K. T. Williams; A. Bevenue und K. T. Williams) . . . 216
Bestimmung von Pektin in Pflanzen (H. Terayama; S. Okimasu; R. Senju und S. Okimasu) . . . 217
Papierchromatographische Abtrennung und nachfolgende photometrische Bestimmung der Antioxydantien p-(p′-Tolyl-sulfonylamino)-phenyl-p-toluidin, N,N′-Di-o-tolyläthylen-diamin und Hydrochinonmonobenzyläther in vulkanisiertem Kautschuk (J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp) . . . 217
Bestimmung des Äthylestergehaltes in Copolymeren von Polyäthylestern mit Polymethylmethacrylaten (J. Haslam, J. B. Hamilton und A. R. Jeffs; W. C. Easterbrook und J. B. Hamilton) . . . 218
Polarographische Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon in Methylmethacrylat (V. N. Dmitrijeva und V. D. Besuglyi) . . . 219
Die Zusammensetzung bisher nicht identifizierter Säurefraktionen bei der chromatographischen Untersuchung dampfflüchtiger Säuren aus Zigarettenrauch (D. A. Buyske, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs; G. B. Corcoran; F. E. Resnik, L. A. Lee und W. A. Powell; L. D. Quin, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs) . . . 219
Polarographische Bestimmung von Äthylquecksilber(II)-chlorid (N. I. Maljugina und Z. V. Kresnjakova) . . . 219
Acilanfarbstoffe (saure Wollfarbstoffe der Farbenfabriken Bayer) (J. Kolšek) 220
Änderung und Ergänzung von „Verbandsmethoden" zur Futtermitteluntersuchung (K. Naumann; W. Stoldt) . . . 220
Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Gärlösungen. Pflanzenmaterial und Nährböden (E. Schuurmans und A. A. Steiner; R. I. Martens und R. E. Githens sr.) . . . 220
Papierchromatographie homologer quaternärer Stickstoffhalogenide (H. Holness und W. R. Stone) . . . 222
Bestimmung des Gehaltes an γ-Isomeren in hexachlorcyclohexanhaltigen Insecticidbädern (dipwashes) (J. D. Mullen; C. V. Bowen und M. A. Pogorelskin) . . . 222
Trennung nichtionogener von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Ionenaustausch im batch-Verfahren (M. J. Rosen) . . . 223
Messung der Waschaktivität von Alkylbenzolsulfonaten (H. A. Ludeman, J. A. Balog und J. C. Sherrill) . . . 223
IR-Spektren der gebräuchlichen emulgierten Bestandteile und Emulgatoren in wäßrigen Poliermitteln (J. E. Murphy und W. C. Schwemer) . . . 223
Spektralanalytische Bestimmung von Wasserstoff in Metallen (A. N. Zaidel) . 293
Sauerstoffbestimmung in Natriummetall nach der Butylbromidmethode (J. C. White, W. J. Ross und R. Rowan jr.; L. E. Smythe und H. J. de Bruin) 293
Mikroanalytische Bestimmung von Blei in Kupferlegierungen (H. C. J. Saint) 293
Schnellbestimmung von Antimon in Kupferlegierungen (E. Mohr) . . . 294
Photometrische Schnellbestimmung von Chrom in Kupfer-Chromlegierungen (H. Wiedmann) . . . 294
Spektrophotometrische Schnellbestimmung von Nickel in Kupfer-Nickellegierungen (G. R. Sutcliffe und D. M. Peake) . . . 294

Seite

Bestimmung von Sauerstoff in Beryllium nach der Mikro-Vakuumschmelzmethode (E. Booth und A. Parker; E. Booth, F. J. Bryant und A. Parker) 295
Spektralanalytische Bestimmung von Blei in Reinstzink (K. Yasuda) 295
Polarographische Bestimmung von Indium in Zinklegierungen (G. F. Reynolds und H. J. Shalgosky; G. F. Reynolds und H. M. Davis; H. M. Davis und J. E. Seaborn) 295
Überprüfung der gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Aluminiumoxydgehaltes von Sinteraluminium (F. Eisenkolb und K. Müller; G. Jander und F. Baur; P. Urech, R. Sulzberger und E. Schaad; O. Werner) 295
Bestimmung von Aluminium, Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen in Alnico-Legierungen (D. H. Wilkins und L. E. Hibbs) 296
Kontrolle des Gehaltes an Seltenen Erden in Thorium und Uran (C. Feldman und J. Y. Ellenburg) 296
Spektralphotometrische Bestimmung von Aluminium und Eisen in technischem Silicium (J. Bril) 297
Polarographische Bestimmung von Blei in Zinnlegierungen (M. Ariel und P. Enoch) 298
Photometrische Antimonbestimmung in Blei von hohem Reinheitsgrad (Ju. Ju. Lurje und T. V. Zaglodina) 298
Bestimmung des nichtgebundenen Sauerstoffs in Zirkoniummetall (L. Silverman und W. Bradshaw; L. Silverman und W. Bradshaw) 299
Photometrische Bestimmung von Vanadium in Legierungen (J. P. McKaveney und H. Freiser) 299
Bestimmung kleiner Mengen Tantal in Niob (M. L. Theodore; J. R. Wering, K. B. Higbie, J. T. Grace, B. F. Speece und H. L. Gilbert, A. E. O. Marzys) 300
Amperometrische Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Gegenwart von Nickel (A. K. Babko und A. I. Volkova). Mit 1 Textabbildung 300
Schnellbestimmung von geringen Mengen Blei in Elektrolytmangan und Ferromangan (H. Gotô und K. Hirokawa) 301
Reinheitsprüfung von metallischem Nickel (S. Yokosuka) 302
Bestimmung kleinster Chromgehalte in Elektronen-Nickel (C. L. Luke) . . . 302
Bestimmung von Mikromengen Platin, Ruthenium und Osmium in ihren schwer aufschließbaren Legierungen (A. D. Westland und F. E. Beamish; M. A. Hill und F. E. Beamish; A. D. Westland und F. E. Beamish) . . . 303
Titan, Titanlegierungen (M. J. Miles, W. J. Mesimer und M. Atkin; V. A. Fassel und W. A. Gordon; D. A. Swann und D. A. Williams; E. Booth, E. J. Bryant und A. Parker; G. Norwitz und M. Codell; J. A. Corbett) 378
Eisen, Stahl (T.-K. Willmer; R. C. Rooney; S. Wakamatsu; M. Tsuchiya; D. Stockdale; C. O. Ingamells und W. S. Bradshaw) 380
Untersuchung über die Absorption von einigen Asphaltmaterialien (H. E. Schweyer; R. N. Traxler und H. E. Schweyer) 383
Bestimmung organischer Disulfide in Erdöl (J. H. Karchmer und M. T. Walker; J. S. Ball; T. E. Earle). Mit 1 Textabbildung 384
Bestimmung der Schwefelverbindungen in Petroleumnaphtha (J. H. Karchmer) 385
Nachweis polycyclischer Aromaten in Kohlenwasserstoff-Wachsen (W. Presting und S. Jänicke) 385
Bestimmung der n-Kohlenwasserstoffe in Paraffinen (G. L. Starobinec und T. A. Bolšova; W. Hessler und G. Meinhardt) 385
Identifizierung von Mineralölkohlenwasserstoffen (E. Terres) 386
Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen (K.-H. Braun) 386
Bestimmung geringster Mengen Halogen in Petroleumprodukten (L. J. Cali, J. W. Loveland und D. G. Patrikian; J. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa). Mit 1 Textabbildung 386

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Pyrrol, Indol und ihren Homologen in Petroleumdestillaten (M. A. Muhs und F. T. Weiss) 387
Unterscheidung von gebrauchtem und frischem Schmieröl (A. Ungar und A. M. Trozzolo) 388
Chromatographische Analyse für seifenverdickte Schmierfette (G. W. Powers jr. und F. J. Piehl) 388

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Polarographische Bestimmung einiger Arzneimittel (I. Wilczyńska; J. B. Duncan und J. E. Christian; W. J. Mader und H. A. Frediani) 303
Verwendung von ÄDTA (Äthylendiamintetraessigsäure) in der Pharmazie und Medizin (F. Wendt) 304
Bestimmung der Acetylgruppe in Arzneimitteln (Pinguet) 304
Santoninbestimmung in verschiedenen Teilen der Artemisia martima L. (G. Dušinský und M. Tyllová) 304
Identifizierung und Bestimmung von 4 quaternären Ammoniumbasen (M. Pernarowski und L. G. Chatten) 305
Colorimetrische Bestimmung der herzwirksamen Glykoside Digitoxin, Strophanthin und Ouabain (g-Strophanthin) (M. Akatsuka) 306
Unterscheidung einiger Arten von Fingerhutblättern (K. Rada; K. H. Boltze und G. Wendschuh) 306
Bestimmung von Phenylsemicarbazid, Phenyldimethylpyrazolon, Dimethylaminodimethylpyrozolon, Coffein und Phenacetin in Antineuralgie-Tabletten (C. Stainier und C. Lapière) 307
Alkaloide (H. Thies und C. H. Sorgenfrey; J. Reichelt; J. Reichelt und M. Šaršúnová; M. Tiberio; C. J. Weber; E. Späth und S. Prokopp; V. N. Bernštejn; M. Pöhm; H. Wachsmuth und E. Mertens; M. Grims; J. Křepinský; L. Molnár und K. Molnárová; L. Molnár; L. Molnár und K. Molnárová; J. Proszt und K. Györbiró; J. Büchi und H. Schumacher; J. Büchi und H. Schumacher; G. B. Marini-Bettolo und J. A. C. Frugoni; S. Pfeifer; G. Kleinschmidt; O. Folin und V. Ciocalteu; E. Wegner; J. Holubek; S. Kudrnáč und M. Novák; J. Reichelt; Z. Jung; F. Schlemmer, H. Rochelmeyer, E. Stahl und A. Patani; M. Sahli; Ch. Wunderly) 307
Mikrochemischer Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen (G. Sandri; G. Sandri) 317
Komplexe Chlorwasserstoffverbindung des Aluminiumchloridisopropylats als neues Reagens für maßanalytische Bestimmungen in wasserfreien Medien (G. Tokár und I. Simonyi; G. Tokár und I. Simonyi) 318
Bestimmung von Saponin an Hand von Dosis-Wirkungskurven der Saponinhämolyse (P. Finholt; P. Finholt) 389
Mikrochemische Identifizierung von Antimalariamitteln (E. G. C. Clarke; A. Sánchez; E. G. C. Clarke und M. Williams; E. G. C. Clarke) 389
Perchlorsäuretitration von Basen, die SH- oder S-Gruppen enthalten (I. Bayer und E. Posgay; I. Bayer und E. Posgay) 390
Bestimmung von Dihydroquercetin (3,3′,4′,5,7-Pentahydroxyflavanon) (G. M. Barton und J. A. F. Gardner) 390
Nachweis einiger Phenyläthylaminderivate auf Papierchromatogrammen (G. Weidner; J. Barrollier, J. Heilmann und E. Watzke) 390
Polarometrische (amperometrische) Bestimmung einiger Antihistaminica und Spasmolytica (J. Kráčmar, J. Blažek und Z. Stejskal; J. Kráčmar und Z. Stejskal) 391
Spektrophotometrische Titrationsmethoden mittels salpetriger Säure für die Hydrochloride von Procain, Propoxycain und Tetracain (E. L. Pratt). Mit 1 Textabbildung 391
Reinheitsprüfung von 2,3-Dimercapto-1-propanol (R. I. Ellin, A. A. Kondritzer und D. H. Rosenblatt) 392
Trennung von Diphenylhydantoin und Phenobarbital (J. L. Lach, K. Bhansali und S. M. Blaug) 392

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Betain bzw. Piperazin in Gegenwart von Hexamethylentetramin sowie von Strychnal neben Vitamin B_1 als Reineckaten (Masse) 393
Bestimmung von Chloramphenicol (T. Aihara, H. Machida und Y. Yoneda; T. Aihara und K. Sato) 393
Bestimmung von Sulfonen mit blockierter aromatischer Aminogruppe (J. Blažek und Z. Stejskal; J. Blažek und L. Šafařík) 394
Titration der Sulfonamide mit Perchlorsäure in wasserfreier Lösung (J. Meulenhoff) 394
Bestimmung von Trasentinhydrochlorid in nichtwäßrigen Lösungen (A. J. Taraszka und A. D. Marcus) 395
Bestimmung von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (V. Velich; R. Berg) . . . 395
Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung von Piperidinomethylcyclohexanon (I. Gyenes) 396
Titration von Nemural Hoechst (L. Šafařík) 397
Bestimmung von Urombral (L. Fey) 397
Bestimmung von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hydroxy-2-n-butylamino-äthansulfat (Vasculat) (J. Blažek; A. Awe und H. Stohlmann) 397
Bestimmung von Oxytetracyclin, Tetracyclin (T. Sakaguchi, K. Taguchi und A. Suzuki; T. Sakaguchi und K. Taguchi) 397
Bestimmung von Chlortetracyclin (Aureomycin) (D. H. Feldman, H. S. Kelsey und J. C. Cavagnol) 398

4. Analyse von biologischem Material

Methodische Grundlagen der Blut-p_H-Messung (M. Schwab) 70
Elektrometrische Methode zur schnellen r_H- und p_H-Bestimmung in Blut und biologischen Flüssigkeiten (M. Danti) 71
Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe in kleinen Mengen von Gewebe (J. Paul; B. L. Griswold, F. L. Humoller und A. R. McIntyre; W. E. Trevelyan und J. S. Harrison; G. Ceriotti) 71
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Urin (C. L. Yarbro und R. L. Golby) 71
Bestimmung von Quecksilber in Urin (F. Lupant-André) 72
Bestimmung geringer ^{14}C-Aktivitäten in ausgeatmeter Luft (D. S. Fredrickson und K. Ono; J. M. Passmann, N. S. Radin und J. A. D. Cooper). Mit 1 Textabbildung 73
Einfluß des Methämoglobins und der Lagerung auf die spektrophotometrische Kohlenoxydbestimmung im Blut (M. Harboe) 74
Papierchromatographie von Phosphorsäureestern der Erythrocyten Geisteskranker (A. Dyferman und L. Broman; N. C. Ganguli; E. Gerlach und E. Weber; G. A. Le Page; P. J. Heald; D. C. Mortimer; S. Burrows, F. S. M. Grylls und J. S. Harrison; N. C. Ganguli) 74
Mikrojodidbestimmung (C. H. Bowden, N. F. MacLagan und J. H. Wilkinson; W. Hülsen; E. Bode und M. Waldschmidt; E. Klein) 75
Bestimmung von Eisen in biologischem Material (I. D. P. Wootton; T. Peters und T. J. Giovanniello; T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas) 76
Prüfung der elektrophoretischen Eigenschaften von Blutserum einiger wirbelloser Tiere (K. R. Woods, E. C. Paulsen, R. L. Engle jr. und J. H. Pert) 77
Elektrophoretische Analyse von Frauenmilch (A. Cresseri und O. Giacalone; E. L. Durrum) 77
Nachweis stickstoffhaltiger, biologisch wichtiger Verbindungen (D.P. Schwartz und M. J. Pallansch) 77
Vereinfachung serienmäßiger Urinuntersuchungen (J. Fischl und N. Pinto) . 78
Chromatographische Trennung von anorganischen Orthophosphat, Adenosinmono-, Adenosindiphosphat, Pyrophosphat, Adenosintri- und Adenosintetraphosphat (C. Liébecq, G. Hunebelle und M. Louis; W. E. Cohn und C. E. Carter). Mit 1 Textabbildung 78

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung der Cholinesteraseaktivität (E. M. Gal und E. Roth) 79
Spektrophotometrische Kupferbestimmung in Kupferoxydasen (G. R. Stark und Ch. R. Dawson; E. R. Peterson und M. E. Bollier) 80
Milliäquivalent statt Milligrammprozent bei der Bestimmung des Säure-Base-Haushaltes im Blut (F. Schloss) 224
Kontinuierliche Papierelektrophorese von Tabakmosaikvirus (M. Zaitlin; M. Zaitlin; E. S. Holdsworth; H. G. Kunkel und A. Tiselius; W. P. Jencks, M. R. Jetton und E. L. Durrum) 224
Bestimmung von Ketonkörpern im Blut und Urin (V. E. Levine und M. Taterka; J. A. Behre) 225
Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure in 0,1 ml Blut (M. Böhm und H. Zimmermann; F. Bahner) 225
Chromatographische Trennung und Isolierung organischer Säuren in Urin (S. Meites) 225
Bestimmung von freiem Plasmal neben Plasmalogen (O. W. Thiele; R. Feulgen, W. Boguth und G. Andresen; O. W. Thiele; O. W. Thiele und H. Bergmann) 226
Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Harn von Patienten mit Oligophrenia phenylpyruvica (T. P. The, P. Fleury und C. L. Vink) 227
UV-spektrophotometrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Barbitursäurederivaten in Körperflüssigkeiten (R. Richterich) 227
Aminosäuren (H. Wehle; B. Scheunemann; T. O. Waalkes und S. Udenfriend; S. Udenfriend und J. R. Cooper) 228
Trennung und Erkennung von Trifluoracetylaminosäuren neben freien Aminosäuren (E. C. Smith, P. M. Althouse und J. W. Shigley; J. F. Roland jr. und A. M. Gross) 229
Brauchbarkeit verschiedener Methoden zur Eiweißbestimmung im Liquor (S. Sethna und M. U. Tsao; G. W. Johnston und R. B. Gibson; A. Cipriani und D. Brophy; V. L. Harding und A. Harris; T. E. Weichselbaum; M. A. Andersch) 229
Zonenelektrophorese von Proteinen (R. L. Berg und R. G. Beeler; H. I. Gedin und J. Porath; J. Porath). Mit 1 Textabbildung 230
Elektrophorese von Sehnenkollagen (S. G. Tomlin und K. J. Turner) 231
Isolierung der Glykoproteine und Mucoproteine aus Cerebrospinalliquor zum Zwecke der Bestimmung ihrer Kohlenhydratkomponenten (E. Roboz, R. R. Apostol, A. M. Luft und W. C. Hess; E. Roboz, J. B. Murphy, W. C. Hess und F. M. Forster) 231
Bestimmung von 2-Desoxyribose (V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw) . . 232
Colorimetrische Bestimmung von Glucose in Blut (H. Schön und B. Bucke) . 232
Nachweis von Glucose im Urin mittels Glucoseoxydase (A. H. Free, E. C. Adams, M. L. Kercher, H. M. Free und M. H. Cook) 233
Bestimmung von Mannit im Blut (E. J. Dorhout Mees, J. W. Kampman und J. C. M. Verschure; A. C. Corcoran und I. H. Page; J. Hamburger und J. Rijckewaert; D. A. McFadyen, H. D. Watkins und P. R. Anderson) 233
Mikronachweis für Mucopolysaccharide durch Fällung mit Toluidinblau (N. Blumenkrantz) 234
Bestimmung von Epinephrin und Norepinephrin im Plasma von Menschen- und Hundeblut (H. L. Price und M. L. Price) 234
Bestimmung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Coffeinsäure und Gallussäure neben Pyrogallol mittels der Mitchwell-Reaktion (S. L. Tompsett) 235
Bestimmung von Sulfobromphthalein in Serum (D. Seligson, J. Marino und E. Dodson) 235
Ultramikrobestimmung von Sulfonamiden in Blutserum (R. P. Mac-Donald und J. Ploompuu) 236
Polarographische Untersuchung cytostatischer Chinonderivate (H. Berg und K. H. König) 236
Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes von Blut (B. G. Bjelenkij) 236

Seite

Identifizierung und Bestimmung von α-Tocopherol in getrockneten Herzmuskelpräparaten (J. Bouman und E. C. Slater; J. Green, S. Marcinkiewicz und P. R. Watt; F. Brown; A. Emmerie und C. Engel) 237
Bestimmung des Prothrombingehaltes von Frischblut durch Titration mit Hirudin (F. Markwardt) 238
Mikroschnellverfahren zur Bestimmung des Prothrombingehaltes von Blut (S. Gollub, J. Black und A. W. Ulin; S. Gollub, F. E. Kaplan, D. R. Meranze und D. C. Schechter) 238
Bestimmung von Phylloerythrin im Blut (D. D. Perrin) 239
Colorimetrische Bestimmung von Dipicolinsäure in Bakteriensporen (F. W. Janssen, A. J. Lund und L. E. Anderson) 239
Bestimmung von N^1-Methylnicotinamid im Urun (T. Asami) 239
Bestimmung von Isoniazid in Blutserum, Plasma und Cerebrospinalflüssigkeit (V. Scardi und V. Bonavita) 240
Nachweis und Identifizierung von β-Naphthoxyessigsäure (J. Minczewski) . . 318
Bestimmung von Aminostickstoff in nicht hydrolysierten Phosphatiden (L. W. Wheeldon und F. D. Collins) 318
Colorimetrische Bestimmung von Nucleinsäuren in Geweben (C. Costache, E. Nistor, C. Tănăsescu, E. Mico und A. Havas) 319
Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung von niederen Polynucleotiden (U. Al-Khalidi, G. Abu-Haydar, F. Chernigoy und S. E. Kerr; C. H. Fiske und Y. Subbarow; G. Schmidt u. Mitarb.) 319
Bestimmung des radioaktiven Phosphors in Adenylnucleotiden (C. Cessi, I. Berenblum und E. Chain) 320
Papierchromatographie der Hämoglobine (F. Vella und J. W. H. Lugg) . . . 398
Bestimmung der Porphyrine (S. Aronoff; R. E. Sterling und A. G. Redeker) 398
Chromatographische Trennung und Identifizierung von Uroporphyrinen (T. C. Chu und E. Ju-Hwa Chu; T. C. Chu, A. A. Green und E. Ju-Hwa Chu; J. E. Falk und A. Benson) 399
Mikrophotofluorimetrische Bestimmung von Riboflavin, Flavinmononucleotid und Flavin-adenindinucleotid (K. Yagi) 400
Namen- und Sachregister 465

Aus dem chemischen Forschungsinstitut (ICECHIM) des Ministeriums für Erdöl und chemische Industrie in Bukarest (Rumänien)

Beiträge zur Ringpapierchromatographie

Von

A. MISS und FRANCISCA SEGAL

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. April 1958)

Die Ringpapierchromatographie, die 1948 von RUTTER[14] eingeführt worden ist, besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber den aufsteigenden und absteigenden Methoden, und zwar:

1. Die chromatographische Kammer ist sehr einfach, meist genügt eine Petri-Schale[13,14].

2. Die Vorbereitung des chromatographischen Papiers ist einfacher als bei den übrigen Methoden: man verwendet handelsübliche Rundfilter, oder quadratische Papiere, die leicht zuzuschneiden sind.

3. Die auf- oder absteigenden Methoden benötigen 40—50 cm hohe Kammern, die sich infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle nur langsam mit Lösungsmitteldämpfen sättigen.

Undichtigkeiten der Kammern verhindern die Sättigung, und in der ungesättigten Atmosphäre verdunsten die Lösungsmittel auf der Papieroberfläche. An den Papierrändern ist die Verdunstung intensiver, wodurch Flüssigkeitsströme senkrecht zur Laufrichtung des Lösungsmittels entstehen. Dadurch erhält man unbefriedigende Trennungen. Bei den vertikalen Methoden müssen die Kammern also sehr gut abgedichtet sein, was nicht immer einfach zu erreichen ist, und bevor man das Lösungsmittel laufen läßt, muß das Papier einige Stunden im Kammerraum hängen bis zur vollständigen Sättigung der Kammeratmosphäre mit Lösungsmitteldämpfen.

Dagegen erfolgt die Sättigung bei der Ringpapierchromatographie sehr rasch, da der Kammerraum nur 2—4 cm hoch ist. Undichtigkeiten stören weniger, da eine Verdunstung des Lösungsmittels auf der Papieroberfläche keine zur Laufrichtung senkrechten Flüssigkeitsströme hervorrufen kann. Die Ringpapierchromatographie ist daher anspruchsloser als die übrigen Methoden.

4. Die Ringpapierchromatographie gestattet verhältnismäßig rasch Ergebnisse zu erzielen: in 1—3 Std können 6—7 Stoffe getrennt werden.

5. Der Trenneffekt ist besser als bei den auf- oder absteigenden Methoden. Dies hängt damit zusammen, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels um so mehr verringert, je größer die Entfernung vom Mittelpunkt ist (Abb. 1, 2, 3; S. 2); dadurch wandert der innere Rand der Banden rascher als der äußere Rand, so daß die konzentrischen Kreise mit steigendem Radius an Schärfe zunehmen.

6. Man kann das Ringpapierchromatogramm mit verschiedenen Entwicklern behandeln, indem man einzelne Sektoren abdeckt oder herausschneidet. Dadurch wird der Nachweis der verschiedenen Substanzen sehr erleichtert.

Im Laufe der Jahre wurden von einer Reihe von Autoren verschiedene Abwandlungen ausgearbeitet. Die meisten Arbeiten hatten den Zweck, die Zufuhr des Lösungsmittels zu verbessern. Anfangs wurde ein bis zum Mittelpunkt ausgeschnittener

Papiersteg von 2 mm Breite verwendet[13,14]. Andere Autoren verwenden breitere Papierstege (4 mm)[15]. Bei einer viel verwendeten Methode wird das Lösungsmittel durch einen schmalen Papierstreifen zugeführt, der in einen 2—3 mm langen Schnitt in den Mittelpunkt des Papieres eingeführt wird[6]. Man kann auch rechteckige[8] oder halbkreisförmige[3] Papiere verwenden, an die man einen schmalen

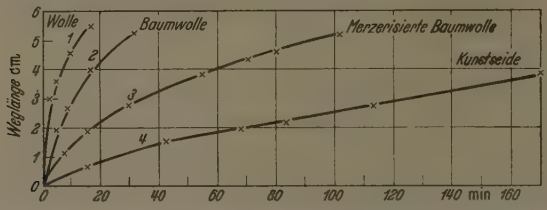


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Zwirnsorte

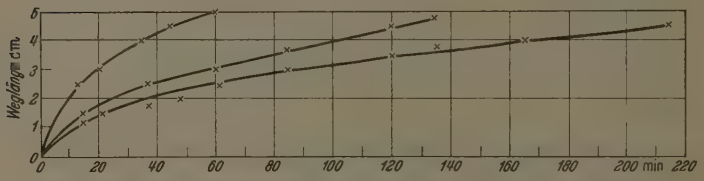


Abb. 2. Schwankungen der Wanderungsgeschwindigkeit bei der Technik nach Rutter

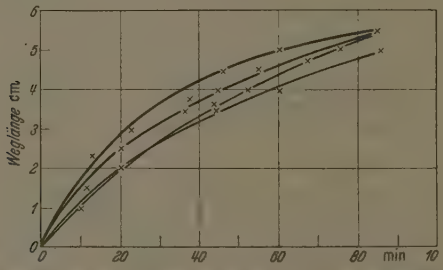


Abb. 3. Schwankungen der Wanderungsgeschwindigkeit bei der Technik der Verfasser

Papierstreifen heftet. Bei diesen Methoden ist die Geschwindigkeit der Lösungsmittelzufuhr proportional der Breite des Papierstreifens[17].

Ein anderes oft angewandtes Hilfsmittel zur Lösungsmittelzufuhr besteht aus einem fest zusammengedrehten Papierröllchen, das in ein kleines Loch in die Papiermitte eingeführt wird. Der Docht wird entweder in das Lösungsmittel eingetaucht[4,5,10], oder man läßt das Lösungsmittel von oben aufließen[20]. Man kann auch den Mittelpunkt des Papieres auf einen Filterpapierkegel, der in das Lösungsmittel eintaucht, stützen[12].

Bei größeren Ringpapierchromatogrammen muß die Transportgeschwindigkeit des Lösungsmittels erhöht werden. Dies geschieht entweder durch Auftropfen mittels eines Tropftrichters[21] oder einer Pipette[9,19], man kann die Papiermitte

auch auf einen Wattedocht stützen, der in ein Glasrohr eingeführt wird, das in das Lösungsmittel eintaucht[16], oder man führt einen Wattedocht in die Papiermitte ein[10]. Auch kann das Lösungsmittel von oben durch eine Cellulosepulver-Säule zugeführt werden[2,18,19].

Durch Verwendung feiner Capillarröhrchen verschiedenen Durchmessers (etwa 0,05 mm) und verschiedener Länge kann die Zufuhrgeschwindigkeit des Lösungsmittels verkleinert und geregelt werden[1,7]. Die Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit bewirkt scharfe Trennungen selbst auf kleinen Papieren (etwa 4 cm Durchmesser).

Die meisten Varianten komplizieren die Apparatur oder die Arbeitstechnik. In vielen Fällen ist die Lösungsmittelzufuhr ungleichmäßig und die Zufuhrgeschwindigkeit unkontrollierbar und veränderlich[3-6,8,10,12-15,20]. Bei anderen Methoden[16,21] wird durch Vergrößerung der Kammerhöhe die Sättigung der Atmosphäre mit den Lösungsmitteldämpfen verzögert.

In der Absicht, die Technik der Ringpapierchromatographie zu vereinfachen, haben wir die im folgenden beschriebene Methode ausgearbeitet.

Experimenteller Teil

1. Lösungsmittelzufuhr mittels Zwirnsfäden

Nach dem Aufbringen der Lösung des Substanzgemisches — entweder auf die Papiermitte oder auf einen konzentrischen Kreis[11] — führen wir mittels einer dünnen Nähnadel einen handelsüblichen Zwirnsfaden in die Papiermitte ein. Unterhalb des Papieres wird der Faden auf etwa 3 cm Länge oder mehr abgeschnitten, oberhalb des Papieres auf etwa 0,5 cm. Falls das durch die Nähnadel verursachte Loch so groß ist, daß der Faden durchfällt, so wird der umgebogene Rand des Loches mit der Nadel geglättet. Taucht man nun den Faden in das Lösungsmittelgemisch, so wird das Papier gleichmäßig mit der Flüssigkeit gespeist (siehe Abb. 4).

Abb. 4. Anordnung zur Ringpapierchromatographie

Diese Technik hat den Vorteil, daß die Geschwindigkeit der Lösungsmittelzufuhr je nach Bedarf durch Verwendung verschiedener Zwirnsorten oder Fadenlängen in weiten Grenzen geregelt werden kann.

2. Zusammenhänge zwischen Trenneffekt und Zwirnsorte

Um scharfe Trennungen zu erzielen, muß die Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels kleiner sein als die Geschwindigkeit mit der sich das Verteilungsgleichgewicht der Substanzen zwischen stationärer und mobiler Phase einstellt. Mit anderen Worten, die Trennschärfe hängt von der Lösungsmittel-Zufuhrgeschwindigkeit durch den Faden ab.

Für die nachfolgend beschriebene Versuchsreihe wurden Rundfilterpapiere von 11 cm Durchmesser verwendet. Die Entfernung zwischen

Papier und Lösungsmitteloberfläche betrug 2 cm. Bei Verwendung verschiedener Fäden erhielten wir folgende Ergebnisse:

a) Wollfaden. Das Lösungsmittel wandert sehr schnell und erreicht in 15 min den Papierrand (Abb. 1, Kurve 1, s. S. 2). Die Trennungen sind im allgemeinen unbefriedigend, die Substanzringe sind breit und unscharf. Dagegen kann der Wollfaden bei großen Chromatogrammen andere Lösungsmittel-Zufuhrsysteme[5,17] ersetzen, wobei seine Anwendung viel einfacher ist. Natürlich hängt die Wanderungsgeschwindigkeit auch vom verwendeten Lösungsmittel ab. Die abgebildeten Kurven beziehen sich auf das Lösungsmittelgemisch: Butanol — Essigsäure — Wasser (4 : 1 : 5).

b) Baumwollfaden. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels ist geringer als im Falle des Wollfadens (30 min, Abb. 1, Kurve 2, s. S. 2), aber immer noch zu groß, um gute Trennungen auf mittelgroßen Papieren zu erzielen.

c) Kunstseidefaden. Das Lösungsmittel benötigt 4 Std, um bis zum Papierrande zu wandern (Abb. 1, Kurve 4, s. S. 2). Die Trennungen sind sehr scharf.

d) Mercerisierter Baumwollfaden. Die Lösungsmittelfront erreicht den Papierrand in $2^1/_2$ Std (Abb. 1, Kurve 3, s. S. 2).

Die Trenneffekte sind ebenso gut wie im vorhergehenden Falle.

Es scheint eine „kritische" Lösungsmittelgeschwindigkeit zu geben, unterhalb derer eine Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels keine besseren Trenneffekte liefert und also zwecklos ist.

3. Reproduzierbarkeit und Gleichmäßigkeit der Wanderung des Lösungsmittels

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß bei der Rutterschen Technik[13,14] die Wanderungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen schwankt (in 1—4 Std wandert das Lösungsmittel 4,5—5 cm). Dies liegt an der Schwierigkeit, gleich breite Papierstege auszuschneiden. Auch werden öfters geometrische Unregelmäßigkeiten bei der Wanderung des Lösungsmittels beobachtet.

Aus Abb. 3 (S. 3) ist ersichtlich, daß bei unserer Technik die Wanderungsgeschwindigkeit nur wenig schwankt (in 85 min wandert das Lösungsmittel 5—5,5 cm). Die Chromatogramme haben gleichmäßige geometrische Formen und die Substanzringe sind kreisförmig oder elliptisch, je nach der Papiersorte.

Wir verwenden die beschriebene Technik seit 1955 zur Trennung von Aminosäuren, Antibiotica, Mono- und Polycarbonsäuren, höheren Fettsäuren, Polyalkoholen, Zuckern usw., ohne jemals einen Nachteil dieser Technik festgestellt zu haben.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache ringpapierchromatographische Technik beschrieben. Das Lösungsmittel wird dem Papier mittels mercerisierter Baumwollfäden, Kunstseidezwirnen, Wollfäden usw. zugeführt. Diese Methode hat folgende Vorteile:

1. Die Geschwindigkeit der Lösungsmittelzufuhr und damit die Trennschärfe kann durch Verwendung verschiedener Zwirnsorten sowie durch Änderung des Abstandes zwischen Papier und Lösungsmittel in weiten Grenzen geregelt werden.

2. Die von uns verwendete Technik ist einfacher als die übrigen in der Literatur beschriebenen Methoden; dabei erhält man zumindest gleichwertige Ergebnisse.

Literatur

[1] Carles, J.: Bull. Soc. Chim. biol. **37**, 521 (1955). — [2] Erbring, H., u. P. Patt: Naturwissenschaften **41**, 217 (1954). — [3] Ganguli, N. C.: Experientia **XII**, 38 (1956). — [4] Ganguli, N. C.: Naturwissenschaften **42**, 486 (1955); vgl. diese Z. **154**, 352 (1957). — [5] Giri, K. V.: Nature (London) **173**, 1194 (1954); vgl. diese Z. **146**, 444 (1956). — [6] Giri, K. V., and N. A. N. Rao: Nature (London) **169**, 923 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954). — [7] Lakshminarayanan, K.: Arch. Biochem. Biophysics **49**, 396 (1954); **51**, 367 (1954); vgl. diese Z. **153**, 428 (1956). — [8] Marchal, J. G., u. T. Mittner: C. R. Soc. biol. **145**, 417 (1951); Kon. Ned. Acad. Wetensch. Proc. **54** C, 391 (1951). — [9] Pfitzner, H. in F. Cramer: Papierchromatographie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.), S. 34. — [10] Potterat, M.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 66 (1956); vgl. diese Z. **154**, 351 (1957). — [11] Proom, H., u. A. J. Woiwod: J. gen. Microbiol. **5**, 681 (1951); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954). — [12] Rosebeek, S.: Chem. Weekbl. **46**, 813 (1950); vgl. diese Z. **135**, 282 (1952). — [13] Rutter, L.: Analyst **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952). — [14] Rutter, L.: Nature (London) **161**, 435 (1948). — [15] Saifer, A., u. I. Oreskes: Analyt. Chemistry **25**, 1539 (1953); vgl. diese Z. **148**, 128 (1955/56). — [16] Schwerdtfeger, E.: Naturwissenschaften **40**, 201 (1953); vgl. diese Z. **145**, 286 (1955). — [17] Le Strange, R. J. u. R. H. Müller: Analyt. Chemistry **26**, 953 (1954). — [18] Töppel, O.: Angew. Chem. **66**, 555 (1954); vgl. diese Z. **146**, 445 (1955). — [19] Weihrauch, H.: Chemiker-Ztg. **80**, 415 (1956); vgl. diese Z. **156**, 287 (1957). — [20] Weygand, F. u. F. Cramer: Papierchromatographie, 3. Aufl. S. 34. — [21] Zimmermann, G., u. K. Nehring: Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).

Dr.- Ing. A. Miss und Dipl.-Chem. Francisca Segal, Bukarest, Raion Gheorghiu-Dej, Splainl Independentei 202, icechim (Rumänien)

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

I. Solochrome Violet R als Indicator zur Mikro- und Makrotitration des Zirkoniums mittels ÄDTA

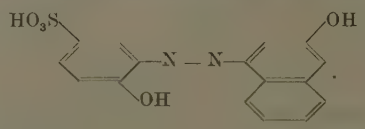
Von
J. Korkisch und A. Farag

(Eingegangen am 29. August 1958)

1. Einleitung

Die immer mehr ansteigende Bedeutung des Zirkoniums in der Metallurgie, vor allem seine Anwendung als Legierungsbestandteil für Reaktorenbaustoffe, erhöhte den Bedarf nach raschen und genauen analytischen Bestimmungsmethoden für dieses Element. Während der letzten Jahre wurden eine große Anzahl titrimetrischer Methoden[1,3–12] zur Bestimmung von Mikro- und Makromengen Zirkonium ausgearbeitet, doch erwiesen sich die meisten dieser Verfahren entweder als zu unempfindlich oder als zu empfindlich gegenüber Störungen durch andere Ionen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um sowohl Mikro- als auch Milligrammengen Zirkonium rasch, einfach und quantitativ bestimmen zu können. Diese von uns entwickelte Methode zur Bestimmung des Zirkoniums beruht auf dessen Reaktion mit ÄDTA in 1 n salzsaurer Lösung bei Anwesenheit des Azofarbstoffes *Solochrome Violet R* (1-[3-Hydroxy-1-naphthylazo]-2-hydroxybenzol-5- sulfonsäure):



Dieser Farbstoff bildet in einer heißen, 1 n salzsauren Lösung mit Zirkonium einen rotvioletten Komplex, der durch Zugabe einer ÄDTA-Lösung im Endpunkt der Titration die orangegelbe Farbe des Leerwertes annimmt. Da die Komplexbildung mit ÄDTA wie üblich im Verhältnis 1:1 erfolgt, kann diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Zirkoniums benutzt werden.

Die Anzahl der diese Methode störenden Kationen (siehe unter 6, S. 9) ist sehr gering, daher kann sie bei Abwesenheit dieser Ionen unmittelbar, d. h. ohne vorangehende Abtrennung des Zirkoniums angewendet werden.

Gegenwärtig werden von uns Versuche unternommen, um die störenden Ionen auf einfache Weise mit Hilfe eines Ionenaustauschers, z. B. über die Sulfat- oder Fluoridkomplexe von Zirkonium abzutrennen.

2. Lösungen und Reagentien

Zirkoniumstandardlösungen. Eine genau gewogene Menge analysenreines $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ wurde in 1 n Salzsäure gelöst. Die entstandene Lösung wies einen gravimetrisch[13] überprüften Gehalt von 2 mg Zirkonium/ml auf. 5 ml dieser Lösung wurden mit 1 n Salzsäure auf 100 ml verdünnt: 1 ml ≙ 100 μg Zirkonium.

Farbstofflösung. Es wurde eine 0,1%ige, wäßrige Lösung von Solochrome Violet R verwendet. Da die Farbstofflösung nur einige Tage haltbar ist, muß sie immer wieder frisch hergestellt werden.

ÄDTA-Lösungen. Die 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde durch Lösen von 37,22 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure in bidestilliertem Wasser hergestellt. Durch Verdünnen dieser Lösung ergaben sich die 0,01 m und die 0,001 m ÄDTA-Lösungen, die zu den Versuchen verwendet wurden. Die Aufbewahrung der 0,001 m ÄDTA-Lösung erfolgte in besonders vorbehandelten Hartglasflaschen[2]: 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung ≙ 9,122 mg Zirkonium; 1 ml 0,001 m ÄDTA-Lösung ≙ 91,22 μg Zirkonium bzw. 123,22 μg Zirkoniumdioxyd.

Thoriumlösung. Durch mehrmaliges Verdampfen von Thoriumnitrat p. a. mit konz. Salzsäure p. a. auf dem Wasserbad wurde eine Thoriumchloridlösung hergestellt, die 25 mg Thorium/ml 1 n Salzsäure enthielt.

Lösungen anderer Elemente. Es wurden wäßrige oder 1 n salzsaure Lösungen sehr vieler Elemente aus p. a.-Reagentien bereitet.

0,1%ige Zinn(II)-chloridlösung wurde durch Lösen von analysenreinem Zinn(II)-chlorid in 1 n Salzsäure hergestellt.

3. Einfluß der Acidität

1 ml der verdünnten Zirkoniumlösung, die 100 μg Zirkonium/ml enthielt, wurde mit 9 ml dest. Wasser verdünnt, mit 0,5 ml der Farbstofflösung versetzt und die Lösung dann auf dem Wasserbad solange erhitzt, bis der gesamte Farbstoff gelöst und die rotviolette Farbe des Zirkoniumfarbstoffkomplexes voll entwickelt war. Hierauf wurde mittels einer 0,001 m ÄDTA-Lösung unter Verwendung einer Mikrobürette die heiße zirkoniumhaltige Lösung gegen eine auf gleiche Weise bereitete zirkoniumfreie Lösung (Leerwert) titriert. Der Farbumschlag von Rotviolett nach Orangegelb des Leerwertes erfolgte bei dieser Acidität nicht sehr scharf, obgleich sich der Farbstoff hier besser als bei höheren Salzsäurekonzentrationen löste.

Analoge, in 0,5, 1,0, 1,5 und 2 n Salzsäurelösungen durchgeführte Titrationen ergaben, daß der Farbumschlag in 1 n salzsaurer Lösung am schärfsten war. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurde bei allen weiteren Titrationen nur mehr 1 n Salzsäure verwendet.

4. Einfluß der Temperatur und der Farbstoffkonzentration

Da sich die Komplexbildung des Zirkoniums wegen der schlechten Löslichkeit des Farbstoffes in 1 n Salzsäure bei Zimmertemperatur nur

langsam vollzieht, muß das die 1 n salzsaure Zirkoniumlösung enthaltende Titriergefäß nach Zusatz des Farbstoffes etwa 1—2 min lang in kochendes Wasser gebracht werden.

Bezüglich des Einflusses der Farbstoffkonzentration auf die genaue Ermittlung des Endpunktes wurde festgestellt, daß 0,5 ml der 0,1%igen Farbstofflösungen je 10 ml Titriervolumen durchaus die günstigste Menge ist.

Tabelle 1

Eingesetzte Menge Zirkonium mg	Gefundene Menge Zirkonium mg	Fehler %
50,00	50,05	+ 0,1
25,00	25,025	+ 0,1
20,00	19,97	— 0,15
15,00	14,98	— 0,13
10,00	10,02	+ 0,2
10,00	9,99	— 0,1
8,00	8,03	+ 0,32
6,00	5,96	— 0,66
5,00	5,02	+ 0,4
5,00	5,01	+ 0,2
5,00	5,03	+ 0,6
3,00	2,98	— 0,66
2,00	2,00	± 0
1,00	1,01	+ 1,0
1,00	0,99	— 1,0

Tabelle 2

Eingesetzte Menge Zirkonium µg	Gefundene Menge Zirkonium µg	Fehler %
1000,0	1005,8	+ 0,58
1000,0	1008,8	+ 0,88
500,0	498,2	— 0,36
500,0	500,3	+ 0,06
250,0	248,2	— 0,72
200,0	198,5	— 0,75
100,0	102,0	+ 2,00
100,0	103,0	+ 3,00
100,0	98,2	— 1,80
50,0	51,0	+ 2,00
10,0*	10,7	+ 7,00
10,0*	10,8	+ 8,00
10,0*	9,7	— 3,00

* Diese Titrationen wurden mit Hilfe einer Gorbach-Mikrobürette ausgeführt.

5. Empfindlichkeit und Genauigkeit

Es wurde eine große Anzahl von Titrationen nach der unter 7. gebrachten Arbeitsvorschrift im Milligrammbereich unter Verwendung von 0,1 und 0,01 m ÄDTA-Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Titrationen, die alle in 50 ml 1 n salzsaurer Lösung unter Anwesenheit von 2,5 ml der Farbstofflösung durchgeführt wurden, sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Der prozentuelle Titrationsfehler bewegt sich also je nach der eingesetzten Zirkoniummenge zwischen ± 0,1 und ± 1,0%.

Auf analoge Art wurden Titrationen im Mikrogrammbereich unter Anwendung einer 0,001 m ÄDTA-Lösung durchgeführt. Das Titriervolumen betrug hier jeweils 10 ml, so daß im Falle der geringsten Zirkoniumkonzentration, d. h. bei Anwendung von 10 µg, noch 1 µg Zirkonium/ml Titrierlösung anwesend war. Als Farbstoffmenge wurden 0,5 ml der Farbstofflösung verwendet.

Die in Tab. 2 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen wie erwartet, daß die relativen Fehler hier größer sind als bei den Titrationen von Milligrammengen Zirkonium. Die Fehler liegen aber durchaus noch in zulässigen Grenzen, so daß die Titrationsmethode ohne weiteres als Mikromethode angewendet werden kann.

6. Einfluß von Fremdionen

Folgende Ionen wurden bezüglich ihres Einflusses auf die Zirkoniumtitration untersucht: Alkaliionen, Erdalkaliionen, Be^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Seltene Erden, Ti^{4+}, Th^{4+}, V^{5+}, Cr^{3+}, Mo^{6+}, W^{6+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Halogene, NO_3^-, SO_4^{2-} und PO_4^{3-}. Bei den Titrationen kamen jeweils 100 μg Zirkonium und 10 mg des Fremdelementes in 10 ml Titrationsvolumen zur Anwendung.

Von den angeführten Kationen stören große Mengen von Zinn(II)-, Eisen(III)- und Vanadium(V)-ionen, da sie den Farbstoff reduktiv bzw. oxydativ zerstören. Durch ihre Eigenfärbung wirken sich große Mengen von Kupfer, Chrom(III), Kobalt und Nickel störend auf die Feststellung des Endpunktes aus. Mit dem Farbstoff reagieren unter den Titrationsbedingungen für Zirkonium auch die Elemente Molybdän und Wolfram sowie ein großer Überschuß an Titan(IV)-ionen; sie bilden mit dem Farbstoff gefärbte Komplexe.

Der störende Einfluß von Eisen(III)-ionen kann durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid ausgeschaltet werden. Dabei ist einerseits zu beachten, daß ein nicht zu großer Überschuß dieses Reduktionsmittels verwendet wird, da dieses einen bleichenden Einfluß auf den Farbstoff ausübt; andererseits darf die Eisen(II)-konzentration nicht zu hoch sein, da Eisen(II)-ionen einen, wenn auch nur sehr schwachen, rot gefärbten Komplex mit dem Farbstoff bilden, so daß die Farbe eines eisenfreien Leerwertes nicht mehr genau mit der einer eisenhaltigen austitrierten Lösung übereinstimmt. Um den Effekt des zweiwertigen Eisens vollkommen auszuschalten, muß zum Leerwert dieselbe Eisenmenge (in Form einer 1 n salzsauren Eisen(III)-chloridlösung), wie sie in der zirkoniumhaltigen Lösung auftritt, zugesetzt und mit Zinn(II)-chlorid reduziert werden.

Von den Anionen stören große Mengen von Sulfaten und Nitraten sowie schon Spuren an Phosphat- und Fluoridionen. Der Einfluß von Fluoridionen kann durch Zugabe einer 1 n salzsauren Thorium(IV)-chloridlösung vollkommen ausgeschaltet werden. Diese Tatsache ermöglicht es, Glührückstände (nach Zerstörung von störenden organischen Verbindungen wie z. B. Oxalsäure), die Zirkoniumdioxyd enthalten, mit Flußsäure zu lösen, so daß der nach dem Abdampfen der Flußsäure erhaltene Eindampfrückstand leicht in 1 n Salzsäure aufgenommen und

der Zirkoniumgehalt dieser Lösung bestimmt werden kann. Wie schon eingangs erwähnt, werden von uns gegenwärtig Versuche unternommen, um den Einfluß dieser störenden Elemente durch eine Ionenaustauschmethode auszuschalten.

7. Arbeitsvorschrift

Die zirkoniumhaltige Probelösung wird 1 n an Salzsäure gemacht und die Lösung 1—2 min lang in siedendem Wasser erhitzt. Hierauf wird bei Anwesenheit von Eisen(III)-ionen solange tropfenweise 0,1%ige Zinn(II)-chloridlösung zugegeben, bis eine vollständige Reduktion des Eisens eingetreten ist (siehe unter 6.). Anschließend gibt man für je 10 ml der Lösung 0,5 ml der 0,1%igen Farbstofflösung zu und erhitzt die Lösung erneut 1 min lang. Auf analoge Art wird ein Leerwert bereitet. Sollte die Probelösung Fluoridionen enthalten, so werden einige Milliliter der erwähnten 1 n salzsauren Thoriumchloridlösung zugefügt und die Lösung wird erneut 1 min lang erhitzt. Je nach der zu erwartenden Zirkoniummenge wird dann die heiße Lösung mit einer 0,1, 0,01 oder 0,001 m ÄDTA-Lösung titriert, wobei im Endpunkt ein scharfer Umschlag von Rotviolett nach Orangegelb erfolgt.

Zusammenfassung

Es wird eine rasche und einfache Methode zur chelatometrischen Titration von Makro- und Mikrogrammengen Zirkonium mittels ÄDTA beschrieben. Für die Endpunktsanzeige wird der Azofarbstoff Solochrome Violett R verwendet, der in heißer 1 n salzsaurer Lösung einen rotvioletten Komplex mit Zirkonium bildet. Der Farbumschlag im Endpunkt erfolgt von Rotviolett nach Orangegelb. Der störende Einfluß von Eisen(III)-ionen wird durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid, der von Fluoridionen mittels einer Thoriumchloridlösung vollständig ausgeschaltet.

Literatur

[1] Banerjee, G.: diese Z. **147**, 105 (1955). — [2] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **156**, 23 (1957). — [3] Fritz, J. S., u. M. O. Fulda: Analyt. Chemistry **26**, 1206 (1954); U.S.A.E.C. Rept. ISC-596, **1955**; Persönliche Mitteilung. Vgl. diese Z. **147**, 120 (1955). — [4] Fritz, J. S., u. M. Johnson: Analyt. Chemistry **27**, 1653 (1955); vgl. diese Z. **155**, 365 (1957). — [5] Körbl, J., u. R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); **46**, 28 (1957); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957). — [6] Manning, D. L., A. S. Meyer u. J. C. White: U.S.A.E.C. Rept. ORNL-1950, **1955**. — [7] Milner, G. W. C., u. J. L. Woodhead: Analyst **79**, 363 (1954); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [8] Milner, G. W. C., u. P. J. Phennah: Analyst **79**, 475 (1954); vgl. diese Z. **144**, 364 (1955). — [9] Milner, G. W. C., u. J. W. Edwards: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 230 (1955); vgl. diese Z. **153**, 53 (1956). — [10] Milner, G. W. C., u. J. W. Edwards: Analyst **80**, 879 (1955); vgl. diese Z. **152**, 285 (1956). — [11] Musil, A., u. M. Theis: diese Z. **144**, 427 (1955). — [12] Poluektov, N. S., L. I. Kononjenko u. T. A. Suričan: Zavodskaja Laborat. **23**, 660 (1957); vgl. diese Z. **160**, 290 (1958). — [13] Vogel, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 475 London-New York-Toronto: Longmans, Green & Co. 1955.

Dr. J. Korkisch, II. Chem. Univ. Laboratorium, Wien IX, Währingerstraße 38 (Österreich)

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Analytical Aspects of some Organic Acids

Part I

Gravimetric Estimation of Zirconium by o-Phenylenedioxydiacetic Acid

By

C. S. Pande and T. S. Srivastava

(Eingegangen am 30. Juli 1958)

Pratt and James[8] proposed the first compound of this series, phenoxyacetic acid as a reagent for quantitative determination of thorium and its separation from cerite earths. But Smith and James[10] reported that thorium precipitate is slightly soluble on washing. Later Raghava Rao and Coworkers[7,11,13] used phenoxyacetic acid and its derivatives m-cresoxyacetic acid, and o-chlorophenoxyacetic acid, p-chlorophenoxyacetic acid, and p-chloro-m-cresoxyacetic acid in the estimation of thorium. Datta and Banerjee[2,4–6], used 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, guaiacoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in the estimation of thorium; Datta[3] used phenoxyacetic acid in the estimation of mercury.

Phenoxyacetic acid[9], m-cresoxyacetic acid[12], 2-4-dichlorophenoxyacetic acid[5] are also used in the estimation of zirconium.

As a result of a systematic investigation of o-phenylenedioxydiacetic acid as a selective reagent of zirconium it has been observed that this reagent gives a dirty yellow crystalline, insoluble and easily washable precipitate in the hydrochloric acid medium, which is quantitative up to 0.40 N HCl in the presence of electrolyte (e. g., NH_4NO_3). As little as 2.1 mg of ZrO_2 can conveniently be estimated. The precipitate has somewhat varying composition and therefore cannot be weighed as such. This difficulty is overcome by igniting the precipitate and weighing as oxide.

The reagent precipitates few metal ions e. g., Hg^{2+}, Fe^{3+}, ZrO^{2+} etc. from neutral or slightly acidic solution. Hence, a convenient free acid concentration at which separation from zirconium can be attempted is at 0.30 N HCl. Many metal ions e. g., Be^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} do not give precipitates with this reagent and their separation from zirconium is possible by single precipitation. Although $V_2O_2^{4+}$ and Cr^{3+} ions do not precipitate under this condition they are coprecipitated to some extent with zirconium salt. The quantity of co-precipitation is sufficient to colour the zirconium oxide residue,

but the amount is not sufficient and with double precipitation the interference from these elements is easily removed. Sn^{2+} and Sn^{4+} ions interfere and so it is necessary to remove them as sulphides before carrying out precipitation of zirconium. The quantitative precipitation of zirconium occurs even from solution containing SO_4^{2-} ions, in the ratio of zirconia: sulphate = 1 : 3.

Experimental

Reagents and Chemicals

Preparation of o-Phenylenedioxydiacetic Acid[1]. 1 Mol of catechol was dissolved in 5 Mol of caustic soda in 80 ml of water. 2 Mol of monochloroacetic acid solution were added and mixed thoroughly. The mixed solution was heated on water bath until pasty mass formed. The pasty mass was cooled in ice, diluted with few ml of water and acidified with hydrochloric acid. The free acid was then recrystallised from water until melted at 178° C.

Reagent Solution. A 2 p.c. solution of the acid was prepared by dissolving the requisite quantity in hot water.

Standard Zirconium Solution. Stock solution of zirconium was prepared from requisite amount of Merck's G.R. grade oxychloride of metal in definite amount of water. The metal content of zirconium solution was determined gravimetrically by the standard method.

Solution of other Cations. Nitrates and chlorides of metals (B.D.H./A.R.) were employed in the preparation of solutions of inorganic ions and the metal contents of these stock solutions were determined by the standard methods.

Other reagents used were also of A.R. grade.

Analytical Procedure

Estimation of Zirconium. Aliquot quantities of zirconium solution containing varying amounts of zirconium salt (e.g., 0.0021 to 0.1050 g, equivalent of zirconium dioxide), were heated to boiling in a 250 ml pyrex beaker. Ammonium nitrate (5 g per 100 ml of solution) was added and then hot 2% solution of o-phenylenedioxy-

Table 1

Determination of Varying Amounts of Zirconium Using o-Phenylenedioxydiacetic Acid

Concentration of free acid = 0.30 N HCl

Expt. No.	ZrO_2 taken g	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.1050	0.1052	+ 0.0002
2.	0.0840	0.0841	+ 0.0001
3.	0.0630	0.0632	+ 0.0002
4.	0.0420	0.0421	+ 0.0001
5.	0.0210	0.0210	± 0.0000
6.	0.0168	0.0169	+ 0.0001
7.	0.0126	0.0127	+ 0.0001
8.	0.0084	0.0084	± 0.0000
9.	0.0063	0.0065	+ 0.0002
10.	0.0042	0.0042	± 0.0000
11.	0.0031	0.0031	± 0.0000
12.	0.0021	0.0022	+ 0.0001

diacetic acid was slowly added with constant stirring in slight excess. The normality of hydrochloric acid for final solution, was adjusted at 0.30 N. The solution was slowly heated for a few minutes and the beaker was set aside in a warm place preferably over a water bath. When the precipitate was settled it was filtered through a Whatman filter paper No. 42. The precipitate was washed with a hot 0.1% solution of the above acid. It was dried and ignited to the oxide. As little as 2.1 mg of zirconium dioxide give a precipitate large enough for easy handling. A precipitate occurs even at low concentration, i.e. 1 mg but it was too small to handle with ease. The results of estimation are given in Table 1.

Effect of Hydrogen Ion Concentration

The precipitation of zirconium was carried out in the range from 0.10 to 0.60 N hydrochloric acid. The zirconium precipitate does not dissolve up to 0.40 N hydrochloric acid but higher concentrations of the acid dissolve the precipitate. The effect of concentration of hydrochloric acid on zirconium precipitate is shown by the results given in Table 2.

Table 2. *Estimation of Zirconium at Different p_H Values of the Solution*
ZrO_2 taken = 0.0420 g

Expt. No.	Normality of HCl	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.10	0.0420	± 0.0000
2.	0.15	0.0421	+ 0.0001
3.	0.20	0.0422	+ 0.0002
4.	0.23	0.0421	+ 0.0001
5.	0.25	0.0421	+ 0.0001
6.	0.28	0.0421	+ 0.0001
7.	0.30	0.0420	± 0.0000
8.	0.32	0.0420	± 0.0000
9.	0.35	0.0421	+ 0.0001
10.	0.37	0.0419	— 0.0001
11.	0.40	0.0418	— 0.0002
12.	0.45	0.0410	— 0.0010
13.	0.50	0.0404	— 0.0016
14.	0.60	0.0386	— 0.0034

Separation from Foreign Ions

Zirconium is easily separated from a large number of foreign cations e. g., Be^{2+}, Ca_2^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, and Co^{2+} by single precipitation. Although $V_2O_2^{4+}$ and Cr^{3+} ions are coprecipitated with zirconium salt they are removed by double precipitation. The experimental results are recorded in Table 3 (p. 14).

In order to carry out double precipitation, the first precipitate after partial washing was dissolved on the filter paper by running through several times with 1:1 hydrochloric acid and finally washing the filter paper with hot water. The filtrate was caught in the original beaker, the excess acid was carefully neutralised through appropriate concentration of HCl and the precipitation was repeated at 0.30 N HCl.

Table 3. *Separation of Zirconium from Foreign Ions*
Concentration of free acid = 0.30 N HCl; ZrO_2 taken = 0.0420 g

Expt. No.	Metal ions added	g	ZrO_2 found g	Error g
1.	Be^{2+}	0.0760	0.0419	— 0.0001
2.	Ca^{2+}	0.2959	0.0420	± 0.0000
3.	Ba^{2+}	0.3746	0.0420	± 0.0000
4.	Zn^{2+}	0.1614	0.0419	— 0.0001
5.	Hg^{2+}	0.3734	0.0418	— 0.0002
6.	Al^{3+}	0.2129	0.0422	+ 0.0002
7.	Ce^{3+}	0.1666	0.0420	± 0.0000
8.	Ti^{4+}	0.1368	0.0421	+ 0.0001
9.	Th^{4+}	0.1865	0.0420	± 0.0000
10A.	$V_2O_2^{4+}$	0.1623	0.0429(c)	+ 0.0009
10B.	$V_2O_2^{4+}$(d)	0.1623	0.0421	+ 0.0001
11A.	Cr^{3+}	0.1390	0.0424(c)	+ 0.0004
11B.	Cr^{3+}(d)	0.1390	0.0420	± 0.0000
12.	UO_2^{2+}	0.2064	0.0420	± 0.0000
13.	Mn^{2+}	0.1643	0.0421	+ 0.0001
14.	Fe^{3+}	0.2828	0.0422	+ 0.0002
15.	Co^{2+}	0.3260	0.0419	— 0.0001
16.	Ni^{2+}	0.3241	0.0420	± 0.0000

(c) Residue slightly coloured. (d) Double precipitation.

Effect of Sulphate Ions

The precipitation of zirconium in the presence of SO_4^{2-} ions varying from 0.0250 to 0.1500 g was carried out. There is no interference if the ratio of zirconia : sulphate is 1 : 3. But as this ratio exceeds the quantity of zirconia decreases. Table 4 throws light on it.

Table 4. *Separation of Zirconium in Presence of Sulphate Ions*
Concentration of free acid = 0.30 N HCl; ZrO_2 taken = 0.0420 g

Expt. No.	SO_4^{2-} added g	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.0250	0.0421	+ 0.0001
2.	0.0375	0.0421	+ 0.0001
3.	0.0500	0.0420	± 0.0000
4.	0.0625	0.0420	± 0.0000
5.	0.0750	0.0421	+ 0.0001
6.	0.0875	0.0420	± 0.0000
7.	0.1000	0.0422	+ 0.0002
8.	0.1125	0.0421	+ 0.0001
9.	0.1275	0.0421	+ 0.0001
10.	0.1500	0.0406	— 0.0014

Composition of Zirconium Compound

The Zirconium compound of the acid was prepared by adopting the same procedure described before. The precipitate was washed with hot water several times and then with warm alcohol to remove the adheringacid. The compound

was dried at 110° ± 5° C to a constant weight. Aliquot of the dried compound was ignited to the oxide, and the results of analysis are shown in Table 5.

Table 5. *Analysis of Zirconium Compound*

Sample No.	Amount of dried precipitate g	ZrO_2 obtained after ignition g	% Zr
1.	0.1187	0.1419	26.12
2.	0.1158	0.0419	26.80
3.	0.0548	0.0199	26.82
4.	0.0370	0.0131	26.27

The results of analysis show that the percentage of zirconium varies from 26.12 to 26.82% in the samples, where as the calculated values of percentage of zirconium are 26.11 and 26.80 respectively corresponding to the formulae $(C_{10}H_8O_6) = Zr = O \cdot H_2O$ and $(C_{10}H_8O_6) = Zr = O \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Thus most probably the formula of the compound is either of the two. In order to establish the exact nature and the composition of the compound, other physico-chemical investigations are in progress, the results of which will be communicated later on.

Summary

o-Phenylenedioxydiacetic acid has been found to be a selective reagent for the estimation of zirconium. As little as 2.1 mg of zirconium can be easily estimated. The composition of the precipitate varies somewhat and therefore, direct weighing is not possible. This difficulty is overcome by igniting as oxide. Be^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, and Ni^{2+}, ions do not interfere. Although $V_2O_2^{4+}$ and Cr^{3+} ions are not precipitated in neutral or slightly acidic solutions they contaminate the zirconium precipitate, at about 0.30 N HCl concentration. The amount of contamination is so small that it is removed by double precipitation. This method gives satisfactory results even in the presence of small amounts of SO_4^{2-}ions.

Acknowledgments. Our sincerest thanks are due to Professor A. B. Sen, the Head Chemistry Department, for helpful suggestions, wise criticisms and constant encouragement.

The author's thanks are also due to U.P. Scientific Research Grant Committee for providing one of us (T.S.S.) one research assistantship and contingency grant.

References

[1] Bischoff, C. A., and E. Fröhlich: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2779 (1907). — [2] Datta, S. K.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 39 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 206 (1956). — [3] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **30**, 657 (1953). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 157 (1956). — [5] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**,

773 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 158 (1956). — [6] Datta, S. K. and G. Banerjee: J. Indian. chem. Soc. **31**, 929 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 158 (1956). — [7] Eswaranarayana, N., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. sci. ind. Res. (New Delhi) **13** B, 657 (1954). — [8] Pratt, L. A., and C. James: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1330 (1911). — [9] Sastri, T. V., and Bh. S. V. Raghvava Rao: J. Indian chem. Soc. **28**, 530 (1951). — [10] Smith, T. O. and C. James: J. Amer. chem. Soc. **34**, 281 (1912). — [11] Venkataramaniah, M., T. K. S. Murthy and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 81 (1950). — [12] Venkataramaniah, M., and Bh. S. V. Raghava Rao: Analyt. Chemistry **23**, 539 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 425 (1952). — [13] Venkataramaniah, M., Bh. S. V. Raghava Rao and C. Lakshmana Rao: Analyt. Chemistry **24**, 747 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 461 (1952/53).

Ass. Prof. Dr. C. S. Pande, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Aus dem Laboratorium f. anorg. u. analyt. Chemie der Fakultät für Chemie an der Universität C. I. Parhon, Bukarest (Rumänien)

Colorimetrische Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob

Von

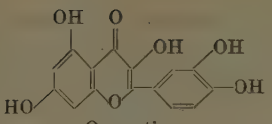
G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu

Mit 2 Textabbildungen

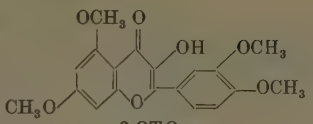
(Eingegangen am 26. April 1958)

Für die colorimetrische Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob kommen vorwiegend zwei Reagentien in Betracht, nämlich das von Kriwoschlykow u. Platonow[3] vorgeschlagene Pyrogallol, das in saurem Medium nur mit Tantal reagiert und nach Dinnin[1] für die spektrophotometrische Bestimmung des Tantals im Ultraviolett bei 325 mμ angewandt werden kann, und das Brenzcatechin[2,4], das in saurem Medium ebenfalls nur mit Tantal einen intensiv gelben Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 395 mμ bildet

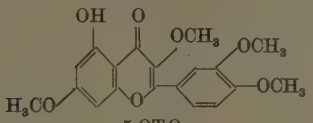
Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, die Farbreaktionen, die Tantal und Niob mit verschiedenen organischen Reagentien geben, einem eingehenden Studium zu unterziehen. Der vorliegende erste Teil dieser Untersuchungen betrifft die Reaktionen mit einigen *Flavonderivaten*, nämlich mit *Quercetin* (3,5,7,3′,4′-Pentahydroxyflavon), *3-Hydroxy-5,7,3′,4′-tetramethoxyquercetin* (30 OTQ) und *5-Hydroxy-3,7,3′,4′-tetramethoxyquercetin* (50 OTQ)



Quercetin



3 OTQ



5 OTQ

Diese Stoffe sind in saurem Medium sehr widerstandsfähig.

In der Fachliteratur kommt eine einzige Abhandlung vor, in der Flavonderivate für den Nachweis und die gravimetrische Bestimmung von Tantal und Niob empfohlen werden Es sind dies Morin und Quercetin, die mit Ta und Nb in etwa 20—25 Vol-%iger Schwefelsäure Niederschläge bilden, die zu den betreffenden Pentoxyden verglüht und dann gewogen werden[5]. Da unter den angegebenen Bedingungen beide Elemente Niederschläge geben, ist das Verfahren zur Tantal-Niobtrennung nicht geeignet.

Aus unseren Untersuchungen über die Farbreaktionen von Ta und Nb in salzsaurem Medium mit Quercetin, 3 OTQ und 5 OTQ ergibt sich, daß nur Tantal und zwar nur mit Quercetin und 3 OTQ sichtbare Reaktionen liefert. Der Umstand, daß unter unseren Arbeitsbedingungen 5 OTQ mit Ta nicht reagiert, führt uns zu der Annahme, daß die Reaktionen in der Bildung von Innerkomplexen mit einem Fünferring zwischen dem Chinonsauerstoff und der Hydroxylgruppe der Orthostellung des Flavons bestehen. Zur Stütze dieser Annahme dient die Tatsache, daß bei hohen Konzentrationen an Tantal und an der Flavonverbindung sowie in stärker salzsaurem Medium sich Niederschläge bilden, die in Äthanol löslich sind.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse haben wir Quercetin als Reagens für die colorimetrische Bestimmung des Tantals allein und in Gegenwart von Niob gewählt.

Bestimmung des Tantals

Angewandte Lösungen. Tantallösung. 0,01 g Ta_2O_5 wird in einem Platintiegel mit 1,5 g $KHSO_4$ langsam erhitzt. Die Schmelze wird in einer 3%igen Ammoniumoxalatlösung in der Wärme gelöst und mit dieser Lösung in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt.

Die *Quercetinlösung* wird hergestellt durch Lösen von 0,1 g Quercetin in einer Mischung von 25 Vol.-Teilen Salzsäure und 75 Vol.-Teilen Äthanol und Auffüllen mit dieser Mischung auf 100 ml.

Einfluß der Tantalkonzentration. Man gab verschiedene Volumina der Tantallösung in einen 10 ml-Meßkolben, wusch den Kolbenhals mit etwas Äthanol, setzte 5 ml Quercetinlösung zu, mischte durch und füllte mit Äthanol zur Marke auf. Die Vergleichsprobe enthielt 5 ml Quercetinlösung, mit Äthanol zur 10 ml-Marke aufgefüllt. Die Extinktion wurde in einer 1 cm-Küvette im Pulfrich-Photometer unter Benutzung der Filter M50 und M47 abgelesen (Tab. 1, Abb. 1).

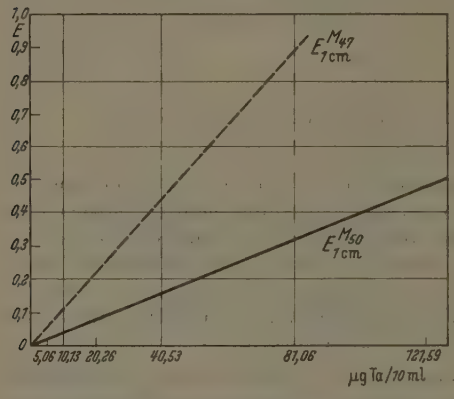


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Quercetinkomplexes von der Tantalkonzentration

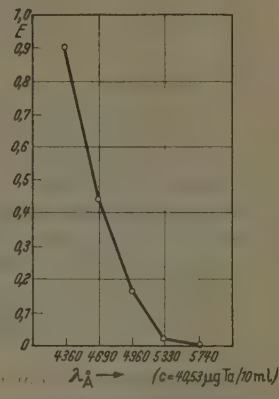


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Tantal-Quercetinkomplexes von der Wellenlänge

Einfluß der Wellenlänge. Man versetzte 1 ml Tantallösung wie oben mit 5 ml Quercetinlösung, füllte mit Äthanol zur 10 ml-Marke auf und maß unter Verwendung der Filter M43, M47, M50, M53 und M57 (Tab. 2, Abb. 2).

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Quercetinkomplexes von der Tantalkonzentration*

Tantallösung		Extinktion		Tantallösung		Extinktion	
ml	µg Ta	M 47	M 50	ml	µg Ta	M 47	M 50
0,125	5,06	0,055	0,02	1	40,53	0,44	0,16
0,25	10,13	0,11	0,04	2	81,06	0,87	0,32
0,5	20,26	0,22	0,08	3	121,59		0,48

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Tantal-Quercetinkomplexes von der Wellenlänge*

Tantallösung		Extinktion				
ml	µgTa	M43	M47	M50	M53	M57
1	40,53	0,90	0,44	0,16	0,01	0,00

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß die von uns vorgeschlagene Methode die colorimetrische Bestimmung des Tantals ermöglicht und zwar zwischen 10,1 und 121,6 μg Ta/10 ml mit Filter M50 und zwischen 5,1 und 81,1 μg Ta/10 ml mit Filter M47.

Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob

Für die Bestimmung des Tantals in Gegenwart von Niob ist eine Nioblösung durch Aufschluß von 0,01 g Nb_2O_5 mit Kaliumhydrogensulfat hergestellt worden. Da Niob unter unseren Arbeitsbedingungen mit Quercetin keinen Farbkomplex bildet und die am Photometer gemessene Extinktion gleich Null ist, haben wir versucht, die Bestimmung des Tantals in Anwesenheit von Niob vorzunehmen. Wir verwenden das Filter M50, das sich hier besser bewährt als das Filter M47. Tab. 3 enthält die Ergebnisse einiger Versuche.

Tabelle 3

μg Ta	μg Nb	Extinktion M 50	Verhältnis Ta : Nb
40,53	69,90	0,16	
40,53	139,80	0,16	
40,53	209,70	0,16	1 : 5

Man sieht, daß die von uns vorgeschlagene Methode die colorimetrische Bestimmung des Tantals neben Niob bis zu einem Verhältnis von 1 Ta : 5 Nb (40,53 μg Ta : 209,70 μg Nb) zuläßt.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß von den Flavonderivaten Quercetin, 3 OTQ und 5 OTQ die beiden ersten in salzsauren Lösungen einer bestimmten Konzentration mit Tantal, dagegen nicht mit Niob reagieren. Auf Grund dieser Feststellungen wird eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Tantals in Gegenwart von Niob vorgeschlagen, die die Bestimmung des Tantals bis zum Verhältnis 1 Ta : 5 Nb zuläßt.

Literatur

[1] Dinnin, J. I.: Analyt. Chemistry **25**, 1803 (1953); vgl. diese Z. **144**, 370 (1955). — [2] Kariakin, Ju. V., u. M. P. Teleschnikowa: Ž. prikl. Chim. **19**, 4, 435 (1946). — [3] Kriwoschlykow, N. F., u. M. S. Platonow: Ž. prikl. Chim. **10**, 184 (1937); vgl. Chem. Abstr. **31**, 4921[3]. — [4] Sarma, B., u. J. Gupta: J. Indian chem. Soc. **32**, 285 1955); vgl. diese Z. **150**, 293 (1956). — [5] Tomíček, O., u. V. Holeček: Chem. Listy **46**, 11 (1952); vgl. diese Z. **139**, 51 (1953).

G. Popa, Laboratorium f. anorg. u. analyt. Chemie der Fakultät f. Chemie a. d. Universität C. I. Parhon, B-dul 6 Martie Nr. 64, Bukarest (Rumänien)

Aus dem Bundesgesundheitsamt Berlin, Inst. für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene, Laboratorium für chemische Toxikologie

Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft

Von

G. A. Hunold und W. Pietrulla

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. August 1958)

Außer der Bedeutung in der Wissenschaft, z. B. der Meteorologie, ist Ozon von praktischem Interesse infolge seiner desinfizierenden Wirkung. In neuerer Zeit werden Ozonisatoren wieder in größerem Ausmaß für die Verbesserung der Raumluft angeboten. Es muß beachtet werden, daß schon verhältnismäßig niedrige Ozongehalte in der Luft gesundheitsschädlich sind. Eine angemessene Dosierung ist nur möglich, wenn zuverlässige und hinreichend einfache Ozonbestimmungsmethoden zur Verfügung stehen. Auch in der Arbeitshygiene wird dem Auftreten von Ozon Aufmerksamkeit gewidmet, da eine berufliche Gefährdung in unzureichend ventilierten elektrischen Prüffeldern oder Röntgenräumen, bei der Verwendung von Quarzlampen und bei der Lichtbogen-Schutzgas-Schweißung auftreten kann. In der vom Bundesministerium für Arbeit herausgegebenen „MAK-Liste 1956*" wird für Ozon ein Wert von 0,1 ppm = 0,2 mg/m³ Luft genannt. Soll ein MAK-Wert in der Praxis eingehalten werden, dann ist es erforderlich, eine möglichst einfache, jedoch hinreichend genaue Bestimmungsmethode ausfindig zu machen. Die analytischen Anforderungen sind häufig nicht gering, da die zu bestimmenden Konzentrationen oft, wie im Falle von Ozon, recht niedrig liegen.

Obwohl im Laufe der Zeit zahlreiche Bestimmungsverfahren für Ozon angegeben worden sind[3], beansprucht ein neuerer, in dieser Zeitschrift veröffentlichter Vorschlag von Deckert[1] besonderes Interesse. Es handelt sich um ein Reagenspapier-Verfahren (ER-Papier-Methode) mit quantitativer Auswertung, für das als Empfindlichkeitsgrenze die außerordentliche niedrige Ozonkonzentration von 0,001 mg/m³ Luft angegeben wird. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Methode auf ihre Eignung für lufthygienische Untersuchungen zu prüfen.

I. Prinzip der ER-Papier-Methode zur Ozonbestimmung

„ER-Papier" ist mit Eisen(III)-rhodanid und überschüssigem Kaliumrhodanid in gleichmäßiger, bekannter Verteilung imprägniertes Chromatographierpapier. Bei Einwirkung alkalischer Luftverunreinigungen

* „MAK" = Maximale Arbeitsplatzkonzentration.

wird das dunkelrotbraune Reagenspapier entfärbt, bei Einwirkung saurer Luftverunreinigungen auf vorher mit Ammoniakdampf entfärbtes ER-Papier wird die rote Farbe regeneriert. Der Vorschlag zur Anwendung für die Ozonbestimmung beruht auf der durch Ozon bewirkten Oxydation von Kaliumrhodanid zu Kaliumhydrogensulfat, so daß entfärbtes ER-Papier bei Ozoneinwirkung ebenfalls wieder rot gefärbt wird. Die beim Überströmen von ER-Papierstreifen definierter Abmessungen mit ozonhaltiger Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,1 l/min auftretenden, rotgefärbten Flächengrößen werden quantitativ ausgewertet, wobei ein stöchiometrischer Umsatz zwischen Ozon, dreiwertigem Eisen und Kaliumrhodanid nach einer angegebenen Bruttoformel vorausgesetzt wird. Infolge der großen Empfindlichkeit der Reaktion soll 1 mm^2 des Papiers durch nur 0,000116 mg Ozon angefärbt werden, so daß noch annähernd 0,001 mg/m^3 Luft erfaßt werden können. Für die Bestimmung von Ozongehalten der Luft in der Größenordnung des MAK-Wertes, also 0,2 mg/m^3, wäre demnach die ER-Papier-Methode geeignet. Bei der in diesem Fall unerheblichen Fehlerbreite von $\pm$ 10% wäre eine deutlich auswertbare Anfärbung im Betrage von 2 mm^2 zu erwarten, wenn die den Streifen mit einer Geschwindigkeit von 0,1 l/min 10 min lang überströmende Luft den Ozongehalt des MAK-Wertes besäße. Ein 50 min andauerndes Überströmen müßte unter diesen Bedingungen eine angefärbte Fläche von 10 mm^2 Größe hervorrufen.

II. Prüfung der ER-Papiermethode mittels experimentell erzeugter geringer Ozonmengen in der Luft

Die zur Prüfung der ER-Papier-Methode benötigten geringen Ozongehalte wurden mittels elektrischer Luftozonisatoren oder einer UV-Lampe hergestellt. Es wurden Versuche in einem mit Ozon beschickten Raum und ferner mit einer speziell entwickelten Apparatur (s. IV, S. 25) durchgeführt, in der Luftströme regelbarer Strömungsgeschwindigkeit mit geringen, reproduzierbaren Ozongehalten erzeugt werden konnten. Die Ozongehalte wurden mit einer Kaliumjodidmethode (s. III, S. 23) bestimmt.

Zunächst wurde versucht, mit ER-Papierstreifen einen gegebenen Ozongehalt der Raumluft von etwa 0,3 mg/m^3 zu bestimmen. Mit Hilfe von zwei Ozonisatoren in dem Raum und bei ständiger Zuführung von Frischluft konnte erreicht werden, daß diese Konzentration während der Versuchszeit von 100 min an der Stelle, an der die Luft mit dem ER-Papier getestet wurde, vorhanden war. Nach den Angaben von Deckert wurde die zu prüfende Luft nach Passieren eines mit Natriumhydrogencarbonat gefüllten U-Rohres mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 l/min durch ein 200 mm langes Glasrohr (Jenaer Glas, innerer Durchmesser

3 mm) geleitet, das einen 2 mm breiten entfärbten ER-Papierstreifen enthielt. Die im Größenbereich von 30 mm² zu erwartende Anfärbung blieb jedoch aus, was mehrfach bestätigt wurde.

Zur Prüfung des Verhaltens der ER-Papierstreifen bei höheren Ozongehalten wurde die in Abb. 1 (S. 25) dargestellte Ozonapparatur benutzt unter Verwendung eines entfärbten ER-Papierstreifens von 2 mm Breite und 90 mm Länge, der 3 min lang mit ozonhaltiger Luft (180 mg Ozon/m³) bei einer Geschwindigkeit von 0,1 l/min überströmt wurde, so daß dem ER-Papier etwa 0,055 mg Ozon angeboten wurden. Der hier eingesetzte Streifen wurde zwar angefärbt, jedoch zeigte er keine ausgeprägte einheitliche Rötung auf beiden Seiten. Die besser angefärbte Seite war nur 100 mm² einwandfrei rot angefärbt, wobei unscharf ineinander übergehende schwächere Färbungen bis zu blaßrosa am Streifenende folgten. Auf der anderen Seite wurde eine Fläche von nur 60 mm² rot gefärbt, worauf ebenfalls immer schwächer werdende Übergangsfarben folgten. Bei der in unserem Versuch angebotenen Ozonmenge hätte theoretisch eine Fläche von 550 mm² angefärbt werden müssen. Bei einem weiteren Versuch wurde die Austrittsöffnung des Glasrohres, das den ER-Papierstreifen enthielt, mit einem Blättchen des gleichen ER-Papieres so verschlossen, daß die zu prüfende Luft nach Passieren des Streifens noch durch das Blättchen hindurchtreten mußte. Während der Streifen nahezu die gleichen Farberscheinungen zeigte, wie bei den vorigen Versuchen, war nunmehr auch auf dem abschließenden Blättchen noch ein rötlicher Farbfleck festzustellen. Es hat sich somit ergeben, daß bei der ER-Papier-Methode eine quantitative Umsetzung zwischen den geringen Ozongehalten der darübergeleiteten Luft und dem vom Papier aufgenommenen Reagens nicht stattfindet. Es ist nun auch erklärlich, daß bei den ersten Versuchen zur Bestimmung des geringen Ozongehaltes von 0,3 mg/m³ überhaupt keine Streifenanfärbung erhalten werden konnte; denn die hier in der Zeiteinheit zur Verfügung stehende Ozonmenge war noch wesentlich niedriger.

Günstiger für die Anfärbung des ER-Papiers mußten geringere Strömungsgeschwindigkeiten sein. Bei Versuchen mit 15 ml/min (Ozonangebot 0,035 mg in 7 min) und 5 ml/min (Ozonangebot 0,01—0,015 mg in 15 min) konnten auch bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Färbung der Streifen mit Übergängen in schwächere Farbtönungen war wieder beidseitig verschieden. Bei Berücksichtigung auch der Übergangsfärbungen und Wahl der besser angefärbten Streifenseiten entsprachen die erhaltenen Werte im Falle der Strömungsgeschwindigkeit von 15 ml/min etwa 10%, im Falle von 5 ml/min etwa 50—70% der theoretischen Färbung. Die praktische Anwendung der ER-Papierstreifen zur Bestimmung geringer Ozonkonzentrationen bei diesen niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten, etwa unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren

wird jedoch nicht möglich sein, da dann wesentlich geringere Ozonmengen als bei den hier durchgeführten Versuchen in der Zeiteinheit dargeboten würden. So entspricht z. B. die bei den vorstehenden Versuchen in 7 min gelieferte Ozonmenge 0,035 mg einer Raumkonzentration von 350 mg/m³. Hätte die Raumluft einen Ozongehalt von 0,2 mg/m³, so würde man bei dieser Strömungsgeschwindigkeit bereits 100 min benötigen, um eine Ozonmenge von nur 0,0003 mg darzubieten. Nachdem somit erwiesen war, daß eine Anwendung der ER-Papier-Methode zur Bestimmung geringer Ozonkonzentrationen in der vorgeschlagenen Art nicht möglich ist, wurde noch die Eignung des ER-Papiers für ein Testpapierverfahren der üblichen Art, also unter Hindurchtreten der Prüfluft durch eine Fläche, untersucht, um den Vorteil der nahezu spezifischen Farbreaktion auszunutzen. Auch diese Anwendungsform kann jedoch wegen zu geringer Empfindlichkeit und wegen der Unbeständigkeit der erhaltenen Farbflecken nicht empfohlen werden.

Die Angabe, daß die vielen früher empfohlenen Farbpapiernachweise für Ozon für den hier interessierenden Konzentrationsbereich nicht in Frage kommen[1], wurde im Falle der Arnoldschen Base[2] nochmals bestätigt. Als empfindlicher und nahezu spezifischer qualitativer Nachweis kann das mit 0,5n Kaliumjodidlösung getränkte Mercksche Universalindicatorpapier an Stelle von rotem Lackmuspapier[2] vorgeschlagen werden. Bekanntlich reagiert nur Ozon als einziges Oxydationsmittel mit Kaliumjodid unter Bildung freier Hydroxylionen, wobei das Indicatorpapier eine schwarzblaue Färbung annimmt.

III. Bestimmung geringer Ozongehalte in der Raumluft nach einer Kaliumjodidmethode

Zur Festlegung und Kontrolle der für die vorstehenden Versuche erzeugten geringen Ozongehalte ist die Kaliumjodidmethode nach Thorp[4] gewählt worden, die bei großer Empfindlichkeit und hinreichender Genauigkeit nur einen verhältnismäßig geringen Aufwand benötigt. Bei diesem Verfahren wird eine gepufferte 2n Kaliumjodidlösung (s. IV, S. 25) zur Absorption des in der durchgeleiteten Luft enthaltenen Ozons benutzt. Die Empfindlichkeit von Kaliumjodidmethoden zur Ozonbestimmung ist nach dem Grad der Absorptionsfähigkeit der benutzten Lösung zu beurteilen. Nach Thorp liegt die Empfindlichkeitsgrenze der genannten Lösung mit 0,00062 mg Ozon/ml etwa doppelt so hoch wie diejenige einer ungepufferten neutralen 2n Kaliumjodidlösung, so daß sie bei Verwendung von Halbmikro-Waschflaschen (Füllung 10 ml) und Titration mit 0,01n Natriumthiosulfatlösung aus einer Mikrobürette (1 oder 2 ml) gegen Jodstärkeindicator auch für die Erfassung und Bestimmung geringer Ozonkonzentrationen der Größenordnung 0,2 mg/m³ geeignet ist. Zur Absorption des Ozons sollen mehrere

Frittenwaschflaschen hintereinandergeschaltet werden, bei höheren Ozonkonzentrationen solche mit 100 ml Inhalt. Die Menge der analysierten Luft ergibt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit und der Bestimmungszeit.

Diese Methode hat sich bei zahlreichen hier durchgeführten Versuchen bewährt und kann wegen ihres verhältnismäßig geringen Aufwandes auch für die Anwendung in der Praxis empfohlen werden. Nach den hier gewonnenen Erfahrungen sind jedoch ergänzend zu den Angaben von Thorp noch Einzelheiten mitzuteilen.

Hinzuweisen ist zunächst auf die außerordentliche Lichtempfindlichkeit der angegebenen Kaliumjodidlösung, die sich am Licht schon nach etwa 15 min gelb färbt. Sie sollte möglichst kurzzeitig vor der Bestimmung bereitet werden. Während der Absorption müssen die Waschflaschen abgedunkelt sein. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktionslösung ist die Verwendung von sehr reinem Wasser (doppelt destilliert) erforderlich. Zwei hintereinandergeschaltete Halbmikrowaschflaschen reichen zur Bestimmung geringer Ozongehalte aus. Die Titration erfolgt nach Freisetzung einer ausreichenden Jodmenge — erkenntlich an tiefer Gelbfärbung in der ersten Waschflasche — unmittelbar anschließend ohne Ansäuern in den Waschflaschen selbst. Zudem hat sich gezeigt, daß die bei der Bestimmung geringer Ozonmengen benutzten Halbmikrowaschflaschen auch ohne Glasfritten voll wirksam sind, was einen Vorteil hinsichtlich der Dimensionierung der benötigten Saugeinrichtung (Pumpe oder Gebläse) bietet.

Die Strömungsgeschwindigkeit muß zur Bestimmung niedriger Ozonkonzentrationen der Raumluft im Interesse vertretbarer Bestimmungszeiten konstant 1 l/min betragen. Hierdurch werden zwar auch in den abgedunkelten Waschflaschen infolge Jodausscheidung Blindwerte erhalten, doch lassen sich diese zuverlässig ermitteln. Bei unseren Bestimmungen von Ozongehalten der Raumluft, die in der Nähe der Konzentration 0,2 mg/m³ liegen, sind die als Blindwerte auftretenden und die durch das Ozon selbst verursachten Jodausscheidungen etwa von gleicher Höhe. Bei dem genannten Ozongehalt beträgt die Zeit einer Bestimmung unter den angegebenen Bedingungen etwa $2^1/_2$ Std. Der Blindwert muß durch eine analoge Bestimmung der sonst gleichen, aber ozonfreien Luft ermittelt werden. Dies geschieht am besten durch den parallelen Aufbau zweier weiterer, mit der gleichen Absorptionslösung gefüllter Waschflaschen, in deren Zuleitung eine Einrichtung zur katalytischen Zerstörung des Ozons eingeschaltet wird.

Bei Versuchen mit einigen Stoffen, die den Ozonzerfall katalysieren, konnte dies im Bereich der niedrigen Ozongehalte um 0,2 mg/m³ nicht erreicht werden. Die geringen Ozonmengen gelangten z. B. unbeeinflußt durch eine mit 5%iger Natronlauge gefüllte, vorgeschaltete Wasch-

flasche oder durch ein U-Rohr mit auf Asbestwolle verteiltem Mangandioxyd. Erst durch den Einsatz von Hopcalitmasse* gelangte kein Ozon in die Waschflaschen. Diese Masse wurde in einem geraden Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 6 mm in einer Schichtlänge von 100 mm, beidseitig mit Glaswolle festgelegt, in den Strom der angesaugten Luft gebracht. Die Anordnung zeigt Abb. 2 (S. 27). Auch bei Versuchen mit höheren Ozongehalten der Luft — bis 30 mg/m³ — konnte der Katalysator erfolgreich angewendet werden.

Die Fehlergrenze der Methode hat sich nicht ermitteln lassen, da in die Resultate zusätzlich zu den methodisch bedingten Fehlern auch die Schwankungen, die bei der Ozonerzeugung auftreten können, mit eingehen. Nach den hier gewonnenen Erfahrungen wird jedoch die Fehlerbreite etwa $\pm$ 10% nicht überschreiten. Eine Verkürzung der unter den angegebenen Versuchsbedingungen sich ergebenden verhältnismäßig langen Bestimmungszeit ist vielleicht durch die Anwendung eines empfindlicheren Verfahrens zur Bestimmung des Titrationsendpunktes zu erreichen. In der Tabelle sind einige Ergebnisse von Ozonbestimmungen, die in einem mit Ozon beschicktem Raum ausgeführt worden sind, wiedergegeben.

Abschließend sei auf die Bedeutung der hohen Kaliumjodidkonzentration der Absorptionslösung hingewiesen. So können z. B. mit einer in gleicher Weise gepufferten 0,1 n Kaliumjodidlösung bei geringen Ozongehalten, die mit 2 n Kaliumjodidlösung ohne weiteres erfaßt werden, Jodausscheidungen nicht erhalten werden. Auch nach Vergrößerung der Grenzfläche *flüssig-gasförmig* durch eine Füllung der Waschflaschen mit Glaskugeln ist eine Steigerung der Empfindlichkeit nicht erreicht worden.

Tabelle. *Ozonbestimmungen in einem mit Ozon beschicktem Raum*
Zur Bestimmung verwendete Luftmenge: 150 l; Ozongehalt der Raumluft: etwa 0,3 mg/m³

Vers.-Nr.	Verbrauchte 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung		Gefundene Ozonmenge	
	Hauptversuch	Blindwert mit Hopcalit	in 150 l	im m³
	ml	ml	mg	mg
1.	0,36	0,19	0,041	0,27
2.	0,33	0,16	0,041	0,27
3.	0,37	0,18	0,046	0,30
4.	0,35	0,17	0,043	0,29
5.	0,36	0,18	0,043	0,29

IV. Experimenteller Teil

Apparatur zur Erzeugung von Luftströmen mit geringen Ozongehalten

Prinzip. Durch einen elektrischen Ozonisator oder eine UV-Lampe wird in einem Luftstrom kontinuierlich Ozon erzeugt. Der ozonhaltige

* Von der Auer-Gesellschaft AG, Berlin N 65, zur Verfügung gestellt.

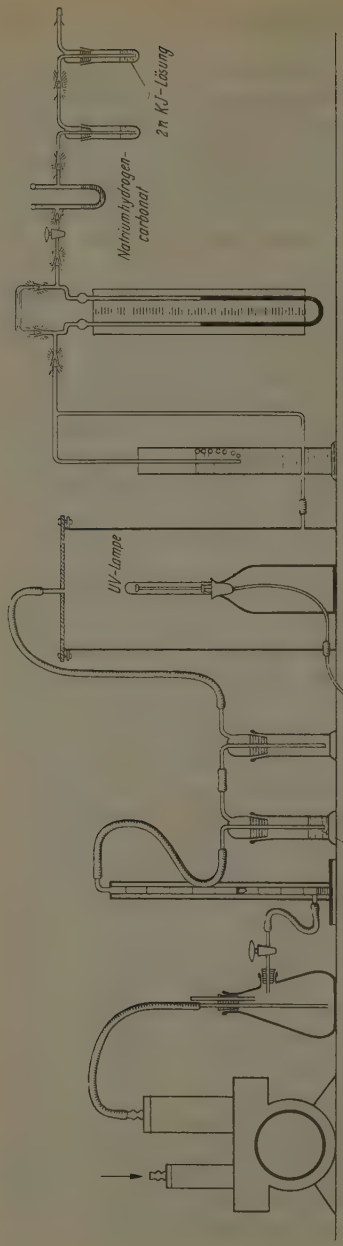


Abb. 1. Apparatur zur Erzeugung von Luftströmen mit geringen Ozongehalten

Luftstrom wird in einen Haupt- und Nebenstrom aufgeteilt. Der Hauptstrom entweicht regelbar gegen eine Wassersäule, der Nebenstrom wird über einen Staudruck-Strömungsmesser geleitet und steht dann für Versuche zur Verfügung.

Dosierungsmöglichkeiten. Verwendung verschieden großer elektrischer Ozonisatoren oder verschieden dimensionierter UV-Lampen; Regelung der Aufteilung durch Einstellung verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten am Staudruck-Strömungsmesser und durch Verändern der Höhe der Wassersäule, unter Umständen noch Steigerung durch in die beiden Strömungswege eingeschaltete Capillaren; Wahl verschiedener Versuchszeiten. Bei Einsatz von UV-Lampen mit geringer Ozonerzeugung kann auf die Teilung des ozonhaltigen Luftstromes gegebenenfalls verzichtet werden.

Beschreibung der Apparatur (Abb. 1). Mittels einer Leybold-Vakuumpumpe wird Luft aus dem Raum durch die Apparatur gedrückt. Die folgende, mit regelbarer Außenluftverbindung versehene Saugflasche dient zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit, die mit Hilfe eines anschließenden Rotameters auf etwa 4 l/min eingestellt wird. Der Luftstrom wird in einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche getrocknet, passiert eine leere Waschflasche und tritt dann oben in ein Mischgefäß aus Stahl ein, in dem sich der Ozongenerator befindet. Der unten austretende Luftstrom enthält nun Ozon und gelangt zu der T-förmigen Verteilungsstelle. Der Hauptstrom wird in einen mit Wasser gefüllten Meßzylinder von etwa

500 ml Inhalt geleitet. Die Höhe der Wassersäule wird nach Bedarf eingestellt. Der Nebenstrom gelangt durch den Staudruck-Strömungsmesser und gegebenenfalls — wie bei der ER-Papier-Methode — durch ein mit Natriumhydrogencarbonat gefülltes U-Rohr zu 2 Waschflaschen, die mit je 10 ml 2 n Kaliumjodidlösung beschickt sind. Das aus Stahl gefertigte Mischgefäß hat eine Höhe von 450 mm, einen inneren Durchmesser von 220 mm und eine Wandstärke von 7 mm. Der mit Schrauben befestigte Deckel ist mit einem Ring aus Membrangummi abgedichtet. Das Gefäß ist außen und innen mit grauer Gerätefarbe gestrichen und hat innen

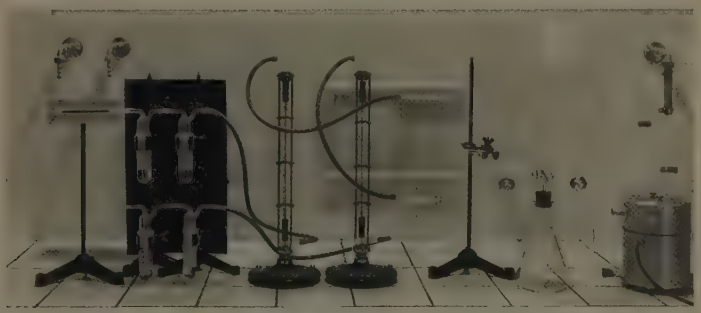


Abb. 2. Apparatur zur Bestimmung geringer Ozongehalte in der Raumluft

zwei weitere Anstriche aus schwarzem Emaillack. In der Mitte des Deckels und am unteren Teil des Gefäßes befinden sich je eine Öffnung mit eingesetzten Messingstutzen zum Schlauchanschluß für Zu- und Ableitung des Luftstromes. Ferner befindet sich dort noch eine dicht schließende Kabeldurchführung für den benötigten elektrischen Anschluß des Ozonisators oder der UV-Lampe. An den Anschlußkabeln sind Zerstörungen durch Ozon nicht festgestellt worden. Von der Pumpe bis zum Druckgefäß finden Gummischläuche Verwendung, vom Austrittsstutzen der ozonhaltigen Luft an sind nur noch Glasschliffverbindungen (NS 7,5) oder kurze Verbindungen aus Polyäthylenschlauch, der nicht angegriffen wird, benutzt worden. Für alle ozonführenden Glasteile ist mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Ozons Jenaer Geräteglas verwendet worden. Die Apparatur muß in einem gut ziehenden Abzug zur Fortleitung der stark ozonhaltigen Luft des Hauptstroms aufgestellt werden. Im Teilstrom treten Stickoxyde beim Einsatz der von uns benutzten elektrischen Ozonisatoren nur in sehr geringen, innerhalb der Schwankungsbreite der Ozonwerte liegenden Beträgen auf, wie durch elektrophotometrische Bestimmungen[5] nach Absorption in 0,01 n Kalilauge festgestellt worden ist. Sie brauchen daher nicht berücksichtigt zu werden.

Zusammensetzung und Herstellung der Absorptionslösung nach Thorp[4]

Die *Pufferlösung* enthält 5 g Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) und 1 g Ammoniumchlorid in 1000 ml Wasser.

5 ml der Pufferlösung werden 100 ml 2 n Kaliumjodidlösung zugesetzt. Zur Herstellung der Mischung (p_H 4,4), die unmittelbar vor Beginn der Bestimmung erfolgen muß, ist doppelt destilliertes Wasser zu verwenden.

Apparatur zur Bestimmung geringer Ozongehalte in der Raumluft

Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, sind je 2 Halbmikro-Schliffwaschflaschen aus Jenaer Geräteglas (NS 29, Höhe 150 mm) übereinander aufgebaut und durch kurze Stücke Polyäthylenschlauch verbunden. Die Waschflaschen, die mit je 10 ml

der Absorptionslösung gefüllt sind, müssen bei der Bestimmung sorgfältig abgedunkelt sein.

Vor den oberen beiden Waschflaschen befindet sich das mit Hopcalitmasse gefüllte Rohr aus Jenaer Glas. Die Blindwertbestimmung erfolgt mittels der oberen Waschflaschen gleichzeitig. Hinter den Waschflaschen können Gummischläuche verwendet werden. Die beiden Teilströme werden nach Durchströmen je eines Rotameters und nach Passieren je eines Regulierhahnes vereinigt und gelangen zu einem saugend arbeitenden elektrischen Gebläse. Dieses wird durch die vorgeschaltete Saugflasche, die mit der Außenluft Verbindung hat, geregelt.

Zusammenfassung

Die zur Bestimmung von geringen Ozongehalten in der Luft vorgeschlagene ER-Papiermethode wurde für die Anwendbarkeit im Konzentrationsbereich um 0,2 mg Ozon/m³ Luft überprüft. Sie erwies sich für diesen Konzentrationsbereich und damit auch für die Bestimmung geringerer Ozongehalte als ungeeignet, weil bei der Art der Ausführung des ER-Papierverfahrens die gewünschte quantitative Umsetzung nicht erfolgen kann. An Stelle des ER-Papierverfahrens wurde die zur Überprüfung benutzte Kaliumjodidmethode von Thorp für die Bestimmung im Konzentrationsbereich um 0,2 mg Ozon/m³ Luft vorgeschlagen. Einzelheiten zur praktischen Anwendung dieses Verfahrens wurden angegeben.

Literatur

[1] Deckert, W.: diese Z. **153**, 189 (1956). — [2] Fresenius, W., u. G. Jander: Handb. der analytischen Chemie, 2. Teil, Bd. VI, S. 15. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1948. — [3] Fresenius, W., u. G. Jander: Handb. der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. VIaα, S. 100ff. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [4] Thorp, C. E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 209 (1940); vgl. Jacobs, M. B.: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents. Vol. I, S. 369. New York: Interscі. Publ. Inc. 1949. — [5] Zimmermann M.: Photometrische Metall- und Wasseranalysen. Wissenschaftl. Verlagsges. m.b.H., Stuttgart 1954.

Prof. Dr. G. A. Hunold, Dr.-Ing. W. Pietrulla, Berlin-Dahlem,
Unter den Eichen 82/84

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen

III. Bestimmung von Wolfram und Molybdän in zusammengesetzten Proben (Bleilösung-PAR-Verfahren)

Von

E. Lassner*, R. Scharf* und R. Püschel**

(Eingegangen am 19. September 1958)

In zwei vorhergehenden Mitteilungen[1,2] haben wir über neue Methoden zur raschen und genauen Bestimmung von Molybdat und Wolframat berichtet. Die Verfahren bestehen darin, daß das Molybdat oder Wolframat in schwach saurem Medium in der Siedehitze mit Bleimaßlösung titriert wird, wobei der Endpunkt durch innere Indikation mittels PAR [Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin][3] angezeigt wird.

Die besonderen Vorteile dieser Bestimmungen ließen es gerechtfertigt erscheinen, weitere Untersuchungen über ihre allfällige Eignung als Betriebs-Schnellmethoden anzustellen. Ähnliche Verfahren, nämlich bei denen die Endpunktsanzeige mittels Adsorptionsindicatoren erfolgt, konnten als Betriebsmethoden nicht verwendet werden, da die anwesenden höheren Salzkonzentrationen eine einigermaßen zufriedenstellende Feststellung des Endpunktes unmöglich machten.

Wir analysierten verschiedene Proben von unreinem Wolframmetall, von Kupfer, Nickel und Eisen enthaltenden Wolframlegierungen, ferner thoriumhaltige Wolframelektroden, Sinterhartmetalle der Basis WC-TiC-TaC (NbC) mit Kobaltbindung, sowie eine Anzahl von Molybdänkonzentraten einmal nach unserer neuen Methode, zum anderen nach altbekannten und bewährten gravimetrischen Verfahren auf Molybdän und Wolfram und verglichen die erhaltenen Resultate.

Es wurde gefunden, daß die Genauigkeit der neuen Titrationsverfahren allen Ansprüchen einer Betriebsmethode genügt. Bei Wolframgehalten von 80—98% ergab sich ein mittlerer absoluter Fehler von $\pm$ 0,25%. Bei den Molybdänbestimmungen war der relative Fehler max. $\pm$0,30%, wobei der durchschnittliche Molybdängehalt der Proben 60% betrug.

* Dr. Erik Lassner u. Reinhold Scharf, Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol, Österreich.

** Dr. Richard Püschel, dzt. 509 Darlington Apts., Charleston, S. C. (USA).

Während die gravimetrischen Bestimmungen dieser beiden Metalle im Mittel 5—6 Std beanspruchen, lassen sich mit unserer Methode in 30 min (nach dem Aufschluß) Werte erhalten, die im Mittel von den Ergebnissen gravimetrischer Bestimmungen nicht abweichen. Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise wird in unserem Laboratorium seit einiger Zeit zu Routineanalysen mit bestem Erfolg verwendet.

Lösungen und Reagentien. 0,1 m Bleinitratlösung wurde hergestellt durch Auflösung von Bleinitrat p. a. in destilliertem Wasser. Die genaue Gehaltsermittlung erfolgte durch Titration einer Wolframatlösung bekannter Konzentration (siehe Teil II[2]).

PAR-Indicatorlösung: 0,1%ige wäßrige Lösung.

Hexamethylentetramin, fest.

Alle übrigen verwendeten Reagentien entsprachen dem Reinheitsgrad p. a.

Arbeitsvorschriften

1. Wolframbestimmung. Da die meisten in Betracht kommenden Materialien erhebliche Inhomogenitäten aufweisen, wählt man zweckmäßig eine Einwaage von 10 g. Das Auflösen aller oben angeführten, wolframhaltigen Proben erfolgt in der Platinschale in einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Nach Auflösen des Schmelzkuchens in Wasser wird im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. Einen Teil der Lösung filtriert man durch ein trockenes Blaubandfilter, wobei die Oxydhydrate der übrigen Metalle im Rückstand bleiben. Der klaren Aufschlußlösung werden nun zur gravimetrischen Bestimmung 20 ml, zur Titration 10 ml entnommen.

a) Gravimetrische Bestimmung. Nach schwachem Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure und Verkochen des Kohlendioxyds wird das Wolfram in bekannter Weise mit Quecksilber(I)-nitrat als Quecksilberwolframat gefällt und nach Abtrennung des Niederschlages zum Wolframtrioxyd verglüht.

b) Titration. Die Lösung wird auf ungefähr 250 ml mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salpetersäure auf p_H 2—3 gebracht. Sodann wird zum Vertreiben des Kohlendioxyds einige Minuten gekocht und anschließend mit etwa 1 g Hexamethylentetramin versetzt, um den erforderlichen p_H-Titrationswert zu erreichen. Nach Zusatz von 8—10 Tropfen Indicatorlösung titriert man die siedende Lösung unter heftigem Rühren (magnetisches Rührwerk) *tropfenweise* mit 0,1 m Bleinitratlösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot. Es ist dabei zu beachten, daß die Rotfärbung beständig sein muß. Sollte die gelbe Farbe erneut auftreten, so ist die Titration solange fortzusetzen, bis der himbeerrote Farbton bestehen bleibt.

2. Molybdänbestimmung. 2,5 g Einwaage werden im Eisentiegel mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst. Zur vollständigen Oxydation setzt man noch 1 g festes Natriumperoxyd zu und erhitzt zum Sieden. Die kalte Lösung wird im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Blaubandfilter entnimmt man 100 ml zur gravimetrischen Bestimmung, 10 ml zur Titration.

a) Gravimetrische Bestimmung. Das Molybdän wird entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium und anschließendem Ansäuern mit Salzsäure als Sulfid gefällt und nach Filtration zum Molybdäntrioxyd verglüht.

b) Titration. Man verfährt wie für Wolfram angegeben.

3. Sind in einer Probe sowohl Wolfram als auch Molybdän anwesend, so wird in einem aliquoten Teil der Lösung, in dem man das Wolfram mit Weinsäu maskiert hat, das Molybdän durch Schwefelwasserstoff abgetrennt und gravimetrisch bestimmt.

Ein zweiter Teil der Lösung wird nach obiger Arbeitsvorschrift titriert. Der Verbrauch an Bleimaßlösung entspricht dann der Summe von Wolframat und Molybdat. Bringt man davon die dem Molybdatgehalt entsprechende Anzahl von Millilitern Bleimaßlösung in Abzug, so entspricht die Differenz dem Wolframat.

Resultate

Die Tab. 1 und 2 zeigen eine Gegenüberstellung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte.

Tabelle 1. *Wolframhaltige Proben*

Probe	% Wolfram		
	grav.	titr.	Diff.
Verunreinigtes Wolframmetall	93,9	93,2	− 0,7
	93,6	93,2	− 0,4
Wolfram mit ThO_2-Gehalt	98,0	98,2	+ 0,2
	94,4	94,3	− 0,1
Wolframlegierungen mit Cu, Ni, Fe	92,3	92,3	0,0
	86,4	86,4	0,0
	87,2	87,6	+ 0,4
	92,2	92,0	− 0,2
Hartmetalle	81,7	81,8	+ 0,1
	82,1	82,1	0,0
	84,2	84,7	+ 0,5

Tabelle 2. *Molybdänhaltige Proben*

Probe	% Molybdän		
	grav.	titr.	Diff.
Molybdänkonzentrate	60,4	60,3	− 0,1
	60,4	60,6	+ 0,2

Sämtliche angegebenen Werte sind Mittel aus mehreren Bestimmungen.

Die Ergebnisse zeigen, daß der mittlere absolute Fehler $\pm$ 0,25% beträgt. Dies entspricht bei Gehalten von rund 90% W einem mittleren relativen Fehler von + 0,28%. Der relative Fehler bei den Molybdänbestimmungen ist $\pm$ 0,30%.

Summary

Alloys, hard-metals, concentrates, oxides etc. with high contents in Mo and W were analyzed according to well known gravimetric procedures, as well as according to a recently developed method. This, which consists in titrating molybdate-ion or wolframate-ion with lead-salt solutions using PAR as the internal indicator.

The proposed method showed an average error equivalent to $\pm$ 0,01 ml lead-salt solution and, concerning its exactness, it is well suited for analyses where a high accuracy is necessary. The fastness in which Mo

and W can be determined (after preparation of sample solution) certainly presents an advantage (30 min). The proposed method has already been practised for routine-type analyses and proved excellent.

Literatur

[1] Püschel, R., E. Lassner u. R. Scharf: diese Z. **163**, 104 (1958). — [2] Püschel, R., E. Lassner u. R. Scharf: diese Z. **163**, 344 (1958). — [3] Wehber, P.: diese Z. **158**, 10 (1957).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol, Österreich

---

Aus dem Institut für Chemie der Landwirtschaftswissenschaftlichen Universität Budapest

Die Bestimmung der Bromat- und Perjodationen nebeneinander

Von

László Szekeres

(Eingegangen am 18. August 1958)

Die Bestimmung der sauerstoffhaltigen Ionen von Brom und Jod nebeneinander ist ein bisher noch nicht vollkommen gelöstes Problem. Die Messung der Bromat- und Jodationen nebeneinander ist hauptsächlich aus den Abhandlungen von van der Meulen[3], Schwicker[7a] und Szekeres[8] bekannt, während andere, von van der Meulen empfohlene Verfahren auch die Bestimmung von Jodat-, Bromat-, Jodid- und Bromidionen nebeneinander ermöglichen[4]. Für die Bestimmung von Jodat- und Perjodationen nebeneinander sind volumetrische[1,2,5,7b,10] und gravimetrische[11] Verfahren beschrieben worden. Bisher fehlt aber ein Verfahren zur Nebeneinanderbestimmung von Bromat- und Perjodationen.

Es bestehen zweierlei Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems.

I. Bromwasserstoffverfahren

Wie Szekeres[9] schon früher nachgewiesen hat, werden die Perjodationen durch HBr unter Bildung von elementarem Brom zu Jodationen reduziert, während die Bromationen gleichzeitig in elementares Brom übergehen:

$$JO_4^- + 2H^+ + 2Br^- = JO_3^- + H_2O + Br_2,$$
$$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- = 3H_2O + 3Br_2.$$

In Anwesenheit von Alkalien kann das Brom neben Jodationen durch verschiedene Reduktionsmittel [wie C_2H_5OH, $CO(NH_2)_2$. H_2O_2, HCOONa, $(COOH)_2$] selektiv reduziert werden[10]:

$$4\,OBr^- + C_2H_5OH = CHBr_3 + HCOO^- + H_2O + 2\,OH^- + Br^-,$$
$$3\,OBr^- + CO(NH_2)_2 = 3\,Br^- + CO_2 + 2\,H_2O + N_2,$$
$$OBr^- + H_2O_2 = Br^- + H_2O + O_2,$$
$$OBr^- + HCOO^- = Br^- + OH^- + CO_2,$$
$$OBr^- + (COO)_2^{2-} + H_2O = Br^- + 2\,OH^- + 2\,CO_2.$$

Man titriert also in einem aliquoten Teil der Lösung die Summe von Perjodat- und Bromationen in bekannter Art jodometrisch, während man in einem anderen Teil die Perjodationen mit HBr zu Jodationen und die Bromationen zu elementarem Brom reduziert, das entstandene Brom als Hypobromit mit Hilfe einer der oben erwähnten Reagentien beseitigt (wir haben bisher Harnstoff oder Wasserstoffperoxyd verwendet), sodann die Menge der aus den Perjodationen gebildeten Jodationen jodometrisch ermittelt. Die Menge der Bromat- und Perjodationen kann aus den Titrationsergebnissen wie folgt berechnet werden. Hat man bei der Summenbestimmung a ml, bei der Titration nach der Reduktion b ml einer Natriumthiosulfat-Maßlösung verbraucht, so gilt

$$4/3\,b = c, \qquad a - c = d,$$

wenn den Perjodationen c ml, den Bromationen d ml der Natriumthiosulfat-Maßlösung entsprechen.

II. Wasserstoffperoxydverfahren

Wie bei der Methode I wird die Gesamtmenge beider Ionen in einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung jodometrisch ermittelt. In einem anderen Teil der Lösung reduziert man die Perjodationen in alkalischem Medium mit Wasserstoffperoxyd zu Jodationen und zersetzt den Überschuß an Wasserstoffperoxyd durch Erwärmung.

$$JO_4^- + H_2O_2 = JO_3^- + H_2O + O_2.$$

Das Bromat verändert sich während der obigen Behandlungen nicht (es kann mit Wasserstoffperoxyd nur in saurem Medium zu Bromwasserstoff[9] reduziert werden).

Die Gesamtmenge der Bromationen und der aus den Perjodationen entstandenen Jodationen wird in der wasserstoffperoxydfreien Lösung in bekannter Art jodometrisch bestimmt.

Berechnung. Sind bei der jodometrischen Messung der Gesamtmenge von Bromat- und Perjodationen a ml, bei der Titration nach der Reduktion b ml einer Natriumthiosulfat-Maßlösung verbraucht worden, so gelten die Beziehungen

$$a - b = c, \qquad 4c = x, \qquad a - x = y,$$

wenn man mit x die den Perjodationen, mit y die den Bromationen entsprechenden Milliliter der Natriumthiosulfat-Maßlösung bezeichnet. Die Methoden I und II sind prinzipiell gleichwertig. Aus praktischen

Gründen empfehlen wir jedoch bei niedrigen Bromatkonzentrationen das Bromwasserstoff-, bei niedrigen Perjodatkonzentrationen das Wasserstoffperoxydverfahren.

Versuche

I. Man mischte 5 (30) ml 0,1 n KJO_4-Lösung mit 5—30 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung, ergänzte das Volumen (wenn nötig) mit Wasser auf etwa 30 ml und versetzte mit 1—2 g KBr sowie 4—5 ml 10 n Salzsäure. Anschließend wurden die Lösungen mit 6—8 g $NaHCO_3$ alkalisiert und zur Reduktion von Hypobromit mit 10—20 ml

Tabelle 1

Bestimmung von Perjodat neben Bromat nach dem Bromwasserstoffverfahren (S. 32)

Nr.	Angewandt: 0,1 n KJO_4-Lösung ml	Angewandt: 0,1 n $KBrO_3$-Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Maßlösung: gefunden ml		berechnet ml
1.	5	—	3,72	3,75	3,75
2.	5	5	3,78	3,80	3,75
3.	5	10	3,72	3,77	3,75
4.	5	20	3,80	3,82	3,75
5.	5	30	3,76	3,80	3,75
6.	30	5	22,65	22,55	22,50
7.	5	5	3,76	3,73	3,75
8.	5	10	3,72	3,80	3,75
9.	5	20	3,78	3,80	3,75
10.	5	30	3,77	3,80	3,75
11.	30	5	22,55	22,65	22,50
12.	5	—	3,76	3,77	3,75

Die Versuche 1—6 sind mit Harnstoff, die Versuche 7—12 mit Wasserstoffperoxyd als Reduktionsmittel für Hypobromit ausgeführt.

einer 2%igen Harnstofflösung (oder mit 15—20 ml einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung) auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Man verdünnte dann mit dest. Wasser auf ungefähr 100 ml, kühlte auf Raumtemperatur, fügte 15 ml 10 n Salzsäure sowie 1—2 g KJ zu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

II. 5 ml 0,05—0,1 n KJO_4-Lösung wurden mit 5—30 ml 0,05—0,1 n $KBrO_3$-Lösung vermischt. Das Volumen der Lösungen wurde mit dest. Wasser zu ungefähr 25—35 ml ergänzt, darauf wurden die Gemische in Anwesenheit von 1—2 g $NaHCO_3$ mit 10 ml einer 3%igen H_2O_2-Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Sodann ergänzte man mit dest. Wasser auf etwa 100 ml, versetzte nach dem Abkühlen mit 6—10 ml 10 n Salzsäure, 0,5 bis 1,0 g KJ und einigen Tropfen Ammoniummolybdatlösung und titrierte das ausgeschiedene Jod mit 0,05—0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Man erkennt aus den Tab. 1 u. 2, daß beide Analysenmethoden sehr befriedigende Werte liefern. Folgende Durchführungsvorschriften haben sich bewährt.

I. Man verdünnt 10 ml des zu untersuchenden etwa 0,1 n Gemisches von Halogenationen mit 15 ml dest. Wasser und fügt 1 g KBr sowie 4 ml 10 n Salzsäure hinzu. Nach einer Wartezeit von 3—5 min vermengt man die Lösung mit 7 g $NaHCO_3$ und 10 ml einer 2%igen Harnstofflösung (oder mit 15 ml einer 3%igen

Tabelle 2

Bestimmung der Summen Perjodat + Bromat nach dem Wasserstoffperoxydverfahren (S. 33)

Nr.	Angewandt		Verbrauch an 0,1 n bzw. 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Maßlösung		
	0,1 n bzw 0,05 n KJO_4-Lösung ml	0,1 n bzw. 0,05 n $KBrO_3$-Lösung ml	gefunden ml		berechnet ml
1.	5 (0,1 n)	—	3,77	3,80	3,75 (0,1 n)
2.	5 (0,1 n)	5 (0,1 n)	8,75	8,78	8,75 (0,1 n)
3.	5 (0,1 n)	10 (0,1 n)	13,70	13,70	13,75 (0,1 n)
4.	5 (0,1 n)	20 (0,1 n)	23,70	23,70	23,75 (0,1 n)
5.	5 (0,05 n)	5 (0,05 n)	8,70	8,68	8,75 (0,05 n)
6.	5 (0,05 n)	10 (0,05 n)	13,70	13,75	13,75 (0,05 n)
7.	5 (0,05 n)	20 (0,05 n)	23,55	23,70	23,75 (0,05 n)
8.	5 (0,05 n)	30 (0,05 n)	33,55	33,65	33,75 (0,05 n)
9.	30 (0,05 n)	5 (0,05 n)	27,25	27,45	27,50 (0,05 n)

Wasserstoffperoxydlösung) und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Anschließend wird die Lösung mit 60 ml Wasser verdünnt, abgekühlt und nach Zugabe von 10 n Salzsäure sowie 1 g KJ mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Die Gesamtmenge der Halogenationen wird in einem anderen aliquoten Teil auf bekannte Art jodometrisch bestimmt.

II. Man verdünnt die zu untersuchende Lösung wie oben auf etwa 25 ml und erwärmt nach Zugabe von 1 g $NaHCO_3$ und 10 ml einer 3%igen H_2O_2-Lösung auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Sodann wird die Lösung mit 60 ml dest. Wasser verdünnt, abgekühlt, mit 6—8 ml 10 n Salzsäure und 1 g KJ versetzt und mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Die Bestimmung der Gesamtmenge der Halogenationen erfolgt wie oben.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Bromat- und Perjodationen nebeneinander werden zwei Verfahren beschrieben.

I. Das Gemisch der Halogenationen wird mit Bromid in salzsaurer Lösung versetzt, wobei die JO_4^--Ionen zu Jodat, die BrO_3-Ionen zu elementarem Brom reduziert werden. Das letzte wird in Anwesenheit von $NaHCO_3$ mit Harnstoff (oder Wasserstoffperoxyd) in Bromid übergeführt, worauf man die aus den JO_4^--Ionen entstandenen JO_3^--Ionen jodometrisch bestimmt.

Die Gesamtmenge der JO_4^-- und BrO_3^--Ionen wird in einem anderen aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung jodometrisch ermittelt.

II. Die Perjodationen werden in Gegenwart von $NaHCO_3$ durch H_2O_2 zu Jodationen reduziert und der Überschuß an H_2O_2 wird durch Erwärmen zersetzt, worauf man die Summe von JO_3^-- und BrO_3^--Ionen mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung titriert.

Die Gesamtmenge der JO_4^-- und BrO_3^--Ionen wird wie unter I bestimmt.

Verfasser spricht Frl. E. Kardos für die Durchführung der Versuche seinen aufrichtigen Dank aus.

Literatur

[1] Fleury, P., and J. Lange: J. Pharmac. Chim. [8] **17**, 107 (1933); vgl. diese Z. **97**, 210 (1934). — [2] Malaprade, L.: Bull. Soc. chim. France **39**, 325 (1926); **43**, 683 (1928). — [3] van der Meulen, J. H.: Chem. Weekbl. **27**, 578 (1930); vgl. diese Z. **86**, 468 (1931). — [4] van der Meulen, J. H.: Chem. Weekbl. **27**, 618 (1930); **28**, 82 (1931); vgl. diese Z. **91**, 46 (1933). — [5] Müller, E., u. O. Friedberger: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 (1902); vgl. auch diese Z. **52**, 755 (1913). — [6] Rappaport, F., I. Reifer u. H. Weinmann: Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 290 (1937); vgl. diese Z. **115**, 357 (1938/39). — [7] Schwicker, A.: diese Z. **110**, [a] 173, [b] 182 (1937). — [8] Szekeres, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 108 (1954); vgl. diese Z. **145**, 237 (1955). — [9] Szekeres, L.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 393 (1958). — [10] Szekeres, L., E. Kardos u. M. Rády: diese Z. **160**, 401 (1958). — [11] Willard, H. H., and J. J. Thompson: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1827 (1934); vgl. diese Z. **103**, 369 (1935).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII, Peterdy-u. 12 (Ungarn).

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (India)

Vanadametry

Assay of Isonicotinic Acid Hydrazide*

By

H. Sanke Gowda and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

Isonicotinic acid hydrazide occurs as a white, odourless, crystalline powder. It is freely soluble in water, sparingly soluble in ethanol, and very slightly soluble in benzene and ether. This substance has become popular as an anti-tuberculosis drug in recent years. The joint use of streptomycin and "isoniazid" has also been advocated to check the development of strains of bacteria which are resistant to isoniazid. The importance of the drug has prompted many investigators to work out methods for its rapid assay. Among them the volumetric methods are frequently used. They are based upon the oxidation of the hydrazide

* See also Z. analyt. Chem. **160**, 117 (1958).

group to nitrogen. The oxidation can be performed by solutions of iodine (in hydrogencarbonate or alkaline medium)[1,5,8,9,17], bromine[9,15], ferricyanide in alkaline solution[12,19], iodate[7,18], periodate[3], bromate[6,10,20], permanganate[13], dichromate[13, 14], cerium (IV)[2], chloramine T[4], perchloric acid in glacial acetic acid[11], silver nitrate in ammoniacal solution[16]. The procedures most used are the iodometric and bromimetric methods.

We have now investigated the suitability of sodium vanadate for assaying isonicotinic acid hydrazide.

Preliminary experiments have shown that at lower acid concentrations the reaction between isonicotinic acid hydrazide and vanadate, at the room temperature (28° C) is rather slow. However, as the acid concentration increases the speed of the reaction increases giving accurate values for isonicotinic acid hydrazide.

The following procedure has been evolved for the determination of isonicotinic acid hydrazide in pharmaceutical tablets.

20 tablets were accurately weighed and powdered as finely as possible. An accurately weighed amount of the powder containing about 0.3 to 0.4 g of the drug was dissolved in water and filtered and the filtrate made up to 250 ml. 10.0 ml of this solution were pipetted into a conical flask together with 20 ml of

Table

Tablets	Amount of isonicotinic acid hydrazide found in each tablet		
	iodimetric method mg	bromimetric method mg	vanadate method mg
„Isoniazid" tablets	49.7	47.8	47.2
„Isoniazid" tablets	49.5	48.1	48.0
„Isoniazid" tablets	49.1	47.8	47.4
„Isoniazid" tablets	48.6	47,6	47.4
„Isoniazid" tablets	48.8	47.4	47.6
„Rimifon" tablets	56.4	48.1	48.1
„Rimifon" tablets	55.1	48.2	48.2
„Rimifon" tablets	54.1	48.5	48.5
„Rimifon" tablets	53.6	48.2	48.2
„Rimifon" tablets	52.0	48.0	48.1

about 0.05 N sodium vanadate solution and 20 ml of 20 N sulphuric acid. After standing for a minute, the excess of vanadate was titrated with a standard ferrous ammonium sulphate solution, using N-phenylanthranilic acid as indicator. Comparative iodimetric and bromimetric assays were carried on the same solution. The results show that there is very close agreement between the values of bromimetric and vanadametric assays. The results are tabulated in the Table.

Summary

A vanadametric method has been developed which has definite advantages over iodimetric assay and bromimetric assay for the estimation of isonicotinic acid hydrazide in tablets. The excepients such as

lactose, glucose and starch do not interfere in the estimation of the hydrazide with vanadate. Unlike iodimetric and bromimetric assays, the vanadametric assay is rapid.

References

[1] Alicino, J. F.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 401 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 70 (1953). — [2] Anastasi, A., E. Mecarelli and L. Novacic: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 53 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 233 (1953). — [3] Berka, A., and J. Zýka: Chem. Listy **50**, 314 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 297 (1956). — [4] Berka, A., and J. Zýka: Českoslov. Farmac. **5**, 335 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 279 (1957). — [5] Canbäck, T.: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 407 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 397 (1953). — [6] Coppini, D., R. Cameroni and A. Monzani: Ricerca Sci. **22**, 1783 (1952). — [7] Domleo, A. P., J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 117 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 308 (1954). — [8] Eugeland, A., P. Terp and C. T. Lassen, Arch. Pharm. chem. **59**, 560 (1952). — [9] Haugas, E. A., and B. W. Mitchell: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 687 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 450 (1955). — [10] Horn, D.: Pharmazie **8**, 646 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 446 (1955). — [11] Kühni, E., M. Jacob and H. Grossglauser: Pharmac. Acta Helvetiae **29**, 233 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 450 (1955). — [12] Laubi, H.: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **90**, 106 (1952). — [13] Merz, K. W., and M. Schirm: Naturwissenschaften **39**, 570 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 308 (1954). — [14] Montequi, F.: An. Real Soc. españ. Física Quím, Ser. B. **48**, 883 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 234 (1953). — [15] Rosenthaler, L., and H. Eltutar: Pharmac. Acta Helvetiae **28**, 124 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 431 (1956). — [16] Sánchez, J. A.: Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, 324 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 308 (1954). — [17] Scott, P. G. W.: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 681 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 390 (1953). — [18] Struszynski, M., and Z. Bellen: Przemysl Chem. **32**, 40 (1952). — [19] Vulterin, J., and J. Zýka: Chem. Listy **48**, 839 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 217 (1955). — [20] Wojahn, H.: Arzneimittel-Forsch. **2**, 324 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 396 (1953).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Einen kurzen Überblick über die historische Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse gibt A. Steyermark[1]. Unter anderem wird über den zweckmäßigen Aufbau eines mikroanalytischen Laboratoriums sowie über moderne apparative Hilfsmittel berichtet. Auf die Bedeutung der Mikrochemie für Forschung und Industrie wird hingewiesen. Bemühungen, zu genormten Arbeitsapparaturen und einheitlichen Analysenmethoden zu kommen, werden besonders erwähnt. Zahlreiche Literaturhinweise sollen mit dem umfangreichen Arbeitsgebiet der organischen Mikroanalyse näher bekannt machen.

[1] Microchemical J. **2**, 21—42 (1958). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J. (USA.). K. Machner

Zur coulometrischen Bestimmung ungesättigter funktioneller Gruppen durch Hydrierung mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff haben J. W. Miller und D. D. DeFord[1] die von E. Manegold und F. Peters[2] beschriebene Apparatur verbessert, so daß nun die Hydrierung automatisch gesteuert wird. Die neue Apparatur (Abb. 1) besteht aus dem Reaktionsgefäß F (ein 25 ml-Erlenmeyerkolben), einem Wasserstoffreservoir R (500 ml-Scheidetrichter), einem Trockenrohr T_1, gefüllt mit Calciumchlorid (8 mesh) und der U-förmigen Elektrolysierzelle T_2, die mit einer

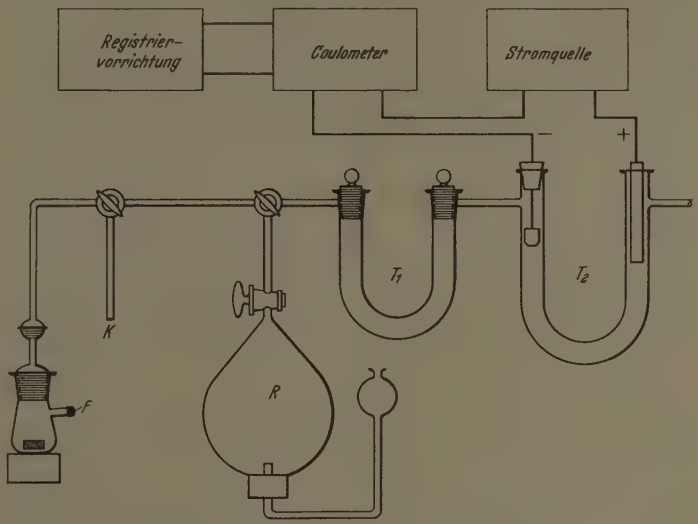


Abb. 1. Hydrierapparatur nach Miller u. DeFord

nach unten sich verjüngenden Kathode aus Platinblech und einer Zinkstabanode ausgestattet ist und mit 6 n Schwefelsäure als Elektrolyt gefüllt wird. Das Gasvolumen in der Apparatur ausschließlich des Wasserstoffreservoirs sollte möglichst klein gehalten werden (etwa 50 ml), damit bei Druck- oder Temperaturänderungen keine größeren Fehler entstehen. Sobald sich in der Apparatur ein leichter Überdruck einstellt, wenn z. B. der zur Hydrierung erzeugte Wasserstoff nicht schnell genug oder nicht mehr verbraucht wird (bei beendeter Hydrierung), wird der Elektrolyt automatisch von der Kathode getrennt und damit die Wasserstofferzeugung unterbrochen. Der Stromverbrauch wird von einem Coulometer, an das ein Anzeigeinstrument angeschlossen ist, automatisch aufgezeichnet. — *Arbeitsweise.* Man spült die Apparatur zunächst 20 min mit Wasserstoff und füllt dann das Reservoir mit dem Gas (als Sperrflüssigkeit dient Mineralöl). Inzwischen wird das Reaktionsgefäß mit 5 ml geeignetem Lösungsmittel und Katalysator beschickt. Für die Hydrierung von aromatischen Verbindungen werden Eisessig und Platinoxyd verwendet, die meisten anderen Reduktionen werden in 95%igem Äthanol unter Verwendung von 10% Palladium auf Aktivkohle durchgeführt. Die Katalysatormenge soll etwa 10—20% der Probenmenge betragen. Dann wird die Probe in ein Aluminiumnäpfchen eingewogen und in das Reaktionsgefäß eingebracht (man

hängt das Näpfchen an einen Haken, mit dem der Verschlußstopfen am Seitenarm des Gefäßes versehen ist). Leicht flüchtige Verbindungen werden mit dem entsprechenden Lösungsmittel angesetzt und erst später (nach Sättigung des Katalysators) durch den Verschlußstopfen in das Reaktionsgefäß eingespritzt (dabei dient die Injektionsspritze gleichzeitig als Wägebürette). Die Einwaage ist so zu bemessen, daß die Wasserstoffaufnahme zwischen 2 und 22 ml liegt. Der Reaktionskolben wird nun an die Apparatur angeschlossen und nacheinander 5mal abwechselnd evakuiert und mit Wasserstoff aus dem Reservoir gefüllt. Anschließend wird der Katalysator reduziert. Nach Sättigung des Katalysators bringt man die zu untersuchende Substanz unter ständigem Rühren (Magnetrührer) mit dem Lösungsmittel und Katalysator in Kontakt. Die Hydrierung ist beendet, sobald das Coulometer keine Wasserstoffaufnahme mehr anzeigt. Eine Bestimmung dauert etwa 1 Std. Die Genauigkeit ist mit $\pm$ 3%, die Standardabweichung mit 2% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 295—298 (1958). Northwest. Univ., Evanston, Ill. (USA). — [2] Kolloid-Z. **85**, 310 (1938). K. Machner

Alkohole und Phenole lassen sich quantitativ nach den Angaben von P. Mesnard und M. Bertucat[1] mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin oder Phosphorsäure bestimmen. — *Arbeitsweise.* In einem mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyer-Kolben werden 0,2—0,5 g der zu bestimmenden Substanz eingewogen. Dann werden 5 ml einer Mischung aus 1 Teil Essigsäureanhydrid und 3 Teilen Pyridin zugegeben und umgeschüttelt. Nach 10 min bis 5 Std Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird der Überschuß des Anhydrids mit 50 ml Wasser hydrolysiert und mit 0,5 n Natronlauge titriert. Während die Phenole bereits nach 10 min verestert sind, benötigen primäre oder sekundäre Alkohole 3—5 Std. Es wurden so *Menthol*, *Thymol*, *Guajacol*, *Resorcin* und *Naphthol* bestimmt. — Bei dem zweiten Verfahren wird als Reagens eine Mischung aus 5 Tropfen 80%iger Phosphorsäure, 10 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Dioxan benutzt. Nach dessen Zusatz werden noch 15 ml Pyridin und nach 2 min 50 ml Wasser zugefügt. Nach 6 Std sind die primären und sekundären Alkohole, nach 24 Std die tertiären verestert. Auf diese Weise läßt sich *Terpin* genau titrieren. Falls die Präparate mit Terpin noch Alkohol und Wasser enthalten, schlagen Verff. eine colorimetrische Methode vor, die auf einer Molybdänblaureaktion beruht. Dazu werden nacheinander in ein Reagensglas gegeben: 1 ml einer 10%igen wäßrigen Ammoniummolybdatlösung, 2 ml Wasser, 1 ml wäßrige Terpinlösung, 1 ml Dioxan und 1,5 ml konz. Schwefelsäure. Als Vergleichslösung dient eine 0,1%ige wäßrige Terpinlösung.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 220—224 (1958). Fac. Méd. Pharmac., Bordeaux (Frankreich). B. Rossmann

Über die thermische Zersetzung der Tetraphenylobor- und Cyanotriphenyloborderivate einiger Amine berichtet W. W. Wendlandt[1]. Basische primäre, sekundäre und tertiäre Amine (wie auch quartäre Ammoniumverbindungen und Alkaloide) reagieren mit Tetraphenyloborat bzw. Cyanotriphenyloborat unter Bildung der entsprechenden unlöslichen Aminoderivate, die sich nur schwer bis zur Gewichtskonstanz trocknen lassen. Mit Hilfe einer automatischen Thermowaage sind bei einer Heizgeschwindigkeit von 5,4° C/min die Zersetzungskurven von 16 Aminotetraphenyloboraten, 3 Aminocyanotriphenyloborverbindungen und des Tetraphenyloborderivats vom Strychnin aufgezeichnet worden. Nachstehend sind die einzelnen Amine und die Temperaturen genannt, bei denen die Thermolyse ihrer Tetraphenylobor- und (in Klammern) Cyanotriphenyloborderivate beginnt: *Methylamin* 90° C, *Dimethylamin* 110° C, *Trimethylamin* 150° C (100° C), *Äthylamin* 50° C, *Diäthylamin* 125° C (115° C), *Triäthylamin* 110° C, *n-Propylamin* 90° C,

n-Butylamin 60° C, *sek.-Butylamin* 60° C, *Isobutylamin* 65° C, *Benzylamin* 75° C, *α-Naphthylamin* 65° C, *o-Phenyldiamin* 40° C, *Anilin* 40° C, *Chinolin* 100° C (90° C), 8-*Chinolin* 60° C, *Strychnin* 50° C.

[1] Chemist-Analyst **47**, 6—8 (1958). Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA).

K. Machner

Bis-(β-chloräthyl)-amine geben nach Untersuchungen von E. G. Trams[1] mit 8-Hydroxychinolin eine orangerote Färbung, deren Absorptionsmaximum bei 468 mμ liegt und das zur quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen dienen kann. Die Farbkomponente ist mit Chloroform extrahierbar. Es lassen sich noch 0,2 μmol dieser Verbindung in 1 ml Lösung nachweisen. — *Arbeitsweise.* Zu 2,5 ml einer wäßrigen Lösung von Bis-(β-chloräthyl)-amin werden 2.5 ml 95%iges Äthanol hinzugefügt und mit einigen Tropfen 5%iger Essigsäure wird schwach angesäuert. Hierauf gibt man 0,5 ml einer 5%igen äthanolischen Lösung von 8-Hydroxychinolin hinzu, macht mit 0,5 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung alkalisch und schüttelt 30 sec kräftig um. Nach 90 min photometriert man bei 468 mμ.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 256—259 (1958). Univ. School Med., Washington, D. C. (USA). G. Kainz

Zum Nachweis von N-Alkylhydroxylaminen kann man die Stoffe nach M. Masui und S. Fujioka[1] mit Jod in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur in Nitrit überführen, das mit der Grießschen Reaktion festgestellt wird. Nitroparaffine und Hydrazin geben keine Färbung, Hydroxylamin stört.

[1] Jap. Analyst **6**, 762—764 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka (Japan). H. Zimmer

Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe ihrer Semicarbazone verwenden R. E. Dunbar und A. E. Aaland[1] die Photomikroskopie. Die mit 13 flüssigen und 2 festen Aldehyden sowie 7 flüssigen und 5 festen Ketonen hergestellten Semicarbazone zeigen gut unterscheidbare Kristallformen. — *Darstellung der Semicarbazone.* Man löst die Carbonylverbindungen in Wasser oder wäßrigem Äthanol, behandelt 1 ml dieser Lösung unter Erwärmen mit 1,0 g Semicarbazidhydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat (gelöst in 10 ml Wasser) und kühlt rasch ab. Die erhaltenen Derivate werden aus Wasser oder wäßrigem Äthanol bzw. Tetrachlorkohlenstoff (Benzilmonosemicarbazon) oder Pyridin (Benzildisemicarbazon und Benzoinsemicarbazon) umkristallisiert. Das Original zeigt 31 Mikrophotographien verschiedener Semicarbazone.

[1] Microchemical J. **2**, 113—127 (1958). State Coll., Fargo, N.D. (USA).

K. Machner

Eine Verbesserung der Mikromethode zur Bestimmung von Tyrosin mit α-Nitroso-β-naphthol geben M. Massin und A. B. Lindenberg[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von S. Udenfriend und J. R. Cooper[2], die im wesentlichen darin besteht, daß das Nitrosonaphthol gereinigt wird, was eine Extraktion vor der Photometrie erspart. — *Ausführung.* 3 ml Untersuchungslösung, die 1—60 μg Tyrosin enthalten soll, gibt man in ein Pyrexglas mit Schliffstopfen (20 ml Inhalt, 13—14 cm Nutzhöhe) und fügt 1 ml 0,05%ige α-Nitroso-β-naphthollösung in Äthanol (das Reagens wird durch Waschen mit kaltem Methanol gereinigt) sowie 1 ml 3,5 n Salpetersäure, die 0,5% Natriumnitrit enthält, hinzu. Die verschlossenen Gläser setzt man in ein Wasserbad von 55° C, in dem sich nach 5 min die rote Färbung mit einem Maximum nach etwa 10 min zeigt; erst allmählich tritt die zur Bestimmung benutzte gelbe Farbe auf, die einige Stunden stabil ist. Nach einer

Stunde nimmt man die Gläser heraus und kühlt auf Raumtemperatur ab. Man mißt die Extinktion gegen einen Blindwert mit blauem Filter (Absorptiometer von Dognon). Zwischen 10 und 60 μg Tyrosin beträgt der Fehler 1—2% und steigt bei 1 μg auf $\pm$ 10%.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1201—1203 (1957). Lab. Biochim. phys., Paris (Frankreich). — [2] J. biol. Chemistry **196**, 227 (1952); vgl. diese Z. **139**, 457 (1953).
E. Müller, Würzburg

Eine beständige β-Naphthollösung für die fluorimetrische Bestimmung von Äpfelsäure[1] ist nach L. M. Sorensen und J. R. Matzke[2] eine wäßrige Lösung, die in 100 ml 0,004 m Natronlauge 56 mg des Reagenses enthält. Diese wäßrige Naphthollösung ist bei 4° C mehrere Monate haltbar (die von O.H. Lowry u. Mitarb.[1] verwendete alkalische Reagenslösung wird auch im Kühlschrank nach einigen Wochen trübe und unbrauchbar) und wird zur Analyse im Verhältnis 1:25 mit Schwefelsäure (7:1) verdünnt, um für die Arbeitslösung die optimale Naphtholkonzentration von 2,15 mg/100 ml zu erhalten. Da sich die angegebene β-Naphtholmenge bei 4° C nicht vollständig löst (bei 3,5° C lösen sich nur 26 mg des Reagenses in 100 ml Wasser), muß die Stammlösung vor Gebrauch auf Raumtemperatur erwärmt werden.

[1] J. biol. Chemistry **207**, 19 (1954). — [2] Chemist-Analyst **47**, 20 (1958). Univ. St. Louis, Miss. (USA).
K. Machner

Bei der quantitativen Bestimmung von Monosacchariden auf Papierchromatogrammen durch ihre Reduktionswirkung auf Silbernitrat muß nach S. M. Martin[1] deren unterschiedliches Reduktionsverhältnis berücksichtigt werden. Dieses läßt sich durch folgendes Verfahren ermitteln: Man bringt auf Whatman-Papier Nr.1 je 2 μl der Lösung, enthaltend 20 μg Glucose und ein anderes Monosaccharid, entwickelt mit Pyridin-Äthylacetat-Wasser (1:2:1) und trocknet die Chromatogramme 1 Std bei Raumtemperatur. Dann taucht man sie in eine Lösung von 0,35 g Silbernitrat in 1,5 ml Wasser, die mit Aceton auf 100 ml aufgefüllt worden ist, trocknet 5 min lang bei Raumtemperatur und behandelt sie dann mit einer Lösung von 0,6 g Natriumhydroxyd in 7,5 ml Wasser, die mit Äthanol auf 100 ml ergänzt und vor dem Gebrauch mit dem 1,5fachen Volumen Aceton gemischt wird. Nach 15 min langem Trocknen taucht man die Chromatogramme in 5%ige wäßrige Natriumthiosulfatlösung und erwärmt sie, wenn sie bei Raumtemperatur nahezu getrocknet sind, 5 min lang auf 100° C. Bei der nach bekanntem Verfahren durchgeführten densitometrischen Auswertung der schwarzen Silberflecken zeigt sich, daß bei Einsatz gleich großer Zuckermengen folgendes Verhältnis in ihrer Reduktionskraft auftritt: Glucose 1,00, Fucose 1,40, Arabinose 1,31, Galaktose 0,82, Mannose 0,21.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 823—824. Nat. Res. Council, Ottawa (Kanada).
K. Söllner

Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung reduzierender Zucker auf Rundfilterchromatogrammen empfehlen W. Herb und H. Venner[1]. — *Arbeitsweise*: Man behandelt 14,5 × 15 cm große Bogen Schl. & Sch.-Papier 2043 b mit auf p_H 5 eingestellten Mischungen von 0,1 m Phosphorsäure- und 0,1 m Dinatriumhydrogenphosphatlösungen 10 min lang und trocknet an der Luft. Auf einem Kreis von 1 cm Radius um den Mittelpunkt der hieraus geschnittenen Scheiben trägt man 0,25—5 μl der Analysenlösungen auf, wobei die Startflecken nicht mehr als 0,3—0,5 cm Durchmesser haben sollen. Es lassen sich bis zu 8 Gemische — Analysen und Vergleichslösungen — auftragen. Die Entwicklung erfolgt mit n-Butanol-Aceton-Wasser-Ammoniak (40:50:15:3) nach einer von Verff.

beschriebenen Technik[2]. Die 2 Std im Luftstrom bei Raumtemperatur getrockneten Chromatogramme zieht man rasch durch die Reagenslösung [man mischt gleiche Volumina einer 0,25%igen methanolischen Lösung von 2.2'-(4,4'-Stilbenylen)-bis-(3,5-diphenyl-3 H-tetrazolium-2-chlorid) und 0,1 n methanolischer Natronlauge] und trocknet im Luftstrom bei Raumtemperatur. Dann bringt man die Bogen 20—40 min lang in eine Wasserdampfatmosphäre von 90—95° C, badet sie unmittelbar nach dieser Behandlung 10 min lang in reinem Methanol, 15 min lang in dest. Wasser und nochmals 10 min lang in Methanol. Das Papier darf dann keinen blauen Anflug zeigen, andernfalls ist zu lange erhitzt oder die vorgeschriebene Alkalikonzentration ist überschritten worden. Schließlich schneidet man die blauen Zuckerflecken aus und erwärmt sie 2mal mit je 2 ml reinstem Pyridin 10 min lang auf 80° C. Nach anschließendem Spülen mit 0,5 ml kaltem Pyridin füllt man die vereinigten Eluate auf 5 ml auf und ermittelt ihre Farbdichte im Pulfrich-Photometer mit Filter S 57 oder S 59. Durch Vergleich mit analog behandelten Standard-Zuckerlösungen kann die gesuchte Konzentration berechnet werden.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 36—42 (1957). Inst. Mikrobiol. exp. Therap., Jena. — [2] Venner, H., u. W. Herb: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 30 (1957).; vgl. diese Z. **164**, 453 (1958). K. Söllner

Zucker. *Zur papierchromatographischen Trennung von Glucose und Sorbit* innerhalb von 7 Std benutzten W. R. Rees und T. Reynolds[1] ein Gemisch aus Äthylmethylketon, Eisessig und mit Borsäure gesätt. Wasser (9:1:1). Papier Whatman Nr. 54 gab gegenüber Papier Whatman Nr. 1 etwas bessere Trennungen. Es wurde absteigend bei einer konstanten Temperatur von 22° C chromatographiert. Für einige Zucker wurden die so gewonnenen, auf Glucose ($R_G = 1$) bezogenen R_G-Werte mitgeteilt: *Sorbit 3,0, Mannit 2,5, D-Fructose 1,9, D-Arabinose 2,0, D-Xylose 2,9, D-Ribose 7,0, Maltose 0,2.*

[1] Nature (London) **181**, 767—768 (1958). Imp. Coll. Sci. and Techn., London (England). D. Jentzsch

Ein colorimetrisches Mikroverfahren zur Bestimmung von D-Fructose beschreiben E. M. Livingston, R. K. Maurmeyer und A. Worthman[1]. — *Arbeitsweise.* Man trocknet die 0,5—2 mg Fructose enthaltende Lösung in einem 8×0,8 cm großen Röhrchen in einem Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure ein, gibt zum Trockenrückstand 0,02 ml einer Lösung von 1,5 g Phenol in 20 ml Eisessig und 0,06 ml einer Lösung von 5 ml konz. Schwefelsäure in 45 ml Eisessig, taucht das mit einem Korken verschlossene Röhrchen etwa 2 cm tief in ein siedendes Wasserbad und erhitzt unter öfterem Umschütteln 9 min lang. Nach 1 min langem Kühlen mit Wasser verdünnt man den Inhalt des Röhrchens mit einer gemessenen Menge Eisessig, bestimmt die Extinktion der grüngefärbten Lösung innerhalb von 1 Std bei 326 mμ und vergleicht diese mit der Lichtabsorption analog behandelter Lösungen mit bekanntem Fructosegehalt (Eichkurve im Original). Enthält die Analysenprobe noch andere Zucker, so muß eine eigene Eichkurve angelegt werden.

Zur Bestimmung kleinster Mengen von D-Fructose verfährt man nach E. M. Livingston[2] folgendermaßen: Man mischt 1 ml dest. Wasser, 1 ml einer 1%igen Lösung von p-Anisylblau-ditetrazoliumchlorid in 50%igem Äthanol (vor Licht geschützt 1 Jahr lang haltbar) und 3 ml 0,3 n Natronlauge und versetzt in einem graduierten Reagensglas 0,5 ml der zu analysierenden Fructoselösung mit 0,5 ml der angeführten Mischung. Dann erhitzt man unter Rückfluß über einem Mikrobrenner 73 sec lang zum Sieden, kühlt 2 min in kaltem Wasser und füllt mit Dioxan bis zu 12,5 ml auf. Schließlich bestimmt man die Extinktion des beim Erhitzen

gebildeten, 1 Std lang haltbaren blauen Farbstoffes bei 615 mμ gegen Dioxan als Blindwert. Bis zu einer Menge von 2,5 μg Fructose ml entspricht die Extinktion dem Beer-Lambert-Gesetz (Eichkurve im Original).

[1] Microchemical. J. **1**, 261—264 (1957). Brooklyn Coll., N.Y. (USA). — [2] Microchemical J. 1, 265—268 (1957). Brooklyn Coll., N.Y. (USA). K. Söllner

Aldoheptosen in wäßriger Lösung lassen sich nach D. A. L. Davies[1] mittels der Schwefelsäure-Cysteinreaktion nachweisen. Zu 1 ml der Zuckerlösung setzt man 4,5 ml verdünnte Schwefelsäure (mit $^1/_6$ des Volumens an Wasser verdünnt) unter Kühlen zu. Dann wird das Gemisch 3 min auf 100° C erhitzt, abgekühlt, mit 0,1 ml 3%iger Cysteinhydrochloridlösung versetzt und nach Mischen bei 20° C stehen gelassen. Es werden 3 Röhrchen angesetzt, aber nur zu zweien Cystein gegeben. Dann wird die Lichtdurchlässigkeit nach 22 Std im Spektrophotometer bei 505 mμ gemessen. Zur Unterscheidung ist Papierchromatographie mit mehreren Lösungsmitteln erforderlich. Nacheinander wird absteigend mit Butanol-Pyridin-Wasser (6:4:3); Propanol-1-Benzylalkohol-Ameisensäure, Aceton-Wasser (95% v/v) und Phenol-Ammoniaklösung chromatographiert. Durch Bezug auf Glucose werden Rg-Werte erhalten. Ohne Vergleichslösungen lassen sich mittels dieser in umfangreicher Tabelle aufgeführten Zuckerarten die Aldoheptosen identifizieren.

[1] Biochemic. J. **67**, 253—256 (1957). Microbiol. Res. Establ., Porton. Wilts (England). B. Rossmann

Eine Methode zur Bestimmung von 10—100 mμg Hexosamin gibt D. Exley[1] an. Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Der Aminozucker wird, falls er gebunden vorliegt, durch Säurehydrolyse abgespalten, mit Amberlite IRC-50 (p_H 7) adsorbiert und so von Aminosäuren und Zuckern getrennt, mit Salzsäure eluiert und mit Natriumnitrit in Essigsäure zu Hydroxymethyl-dihydroxy-tetrahydrofurfuraldehyd desaminiert. Für diese 2,5-Anhydrozucker gibt Verf. eine besonders empfindliche Farbreaktion an. Sie bilden mit Pyrrol in konz. Salzsäure einen gelben Farbkomplex mit einem Extinktionsmaximum bei 433 mμ, wobei ε_{433} m für Hexosamin $4.3 \cdot 10^4$ beträgt. Nach experimenteller Ermittlung optimaler Bedingungen gibt Verf. sehr ausführlich alle genau einzuhaltenden Einzelheiten der Methode an, die so umfangreich sind, daß man sie im Original einsehen möge. Bei 10—100 mμg hat die Methode eine Streubreite von $\pm$ 5%. Auch für Größenordnungen von 1—10 μg ist das Verfahren anwendbar. — Außerdem hat Verf. die von G. Blix[2] abgeänderte Mikromethode von L. A. Elson und W. T. J. Morgan[3], zu einer Ultramikromethode modifiziert. Die Resultate stimmen gut mit denen der obigen „Pyrrol"-Methode überein.

[1] Biochemic. J. **67**, 52—60 (1957). Univ. Oxford (England). — [2] Acta chem. scand. **2**, 467 (1948). — [3] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Acenaphthylen im Gemisch mit Acenaphthen benutzen L. S. Solovejčik und A. P. Nikolajeva[1] die Reaktion der äthylenischen Doppelbindung im Acenaphthylen mit Quecksilberacetat und Methanol. Dabei wird je Mol Acenaphthylen ein Mol Essigsäure frei, die titriert wird[2]. — *Analysengang.* Man löst etwa 0,3 g Probe in 20—25 ml CCl_4, fügt 4 g Hg-acetat und 3 ml säure- und aldehydfreies Methanol zu, verschließt den Kolben, schüttelt gut durch und erwärmt auf dem Wasserbad auf 50° C (nicht höher) bis zur vollständigen Lösung des Acetats. Man läßt 12—15 min stehen, versetzt mit 75 ml gesättigter, vorher filtrierter neutraler NaCl-Lösung und 70—80 ml Wasser, fügt 2—2,5 ml 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge. Ein

Blindwert der verwendeten Reagentien wird gleichartig bestimmt. 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 0,0152 g Acenaphthylen. Die Bestimmung dauert 40—50 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 916 (1957) [Russisch]. Inst. u. Versuchsanlage f. hochpolymere plastische Massen. — [2] Martin, R. W.: Analyt. Chemistry **21**, 921 (1949); vgl. diese Z. **131**, 61 (1950). W. Böhm

Über Erfahrungen bei der bromatometrischen Bestimmung einiger β-Naphtholsulfonsäuren (Schäffer-Säure, R-Säure, G-Säure) berichtet J. Laszlovsky[1] und stellt in Übereinstimmung mit S. D. Forrester und D. Bain[2] fest, daß die am 8. Kohlenstoffatom substituierten β-Naphtholsulfonsäuren nicht, die übrigen leicht bromiert werden. Demzufolge kann die G-Säure bromatometrisch nicht bestimmt werden. Versuche zur indirekten Bestimmung nach W. F. Koppeschaar[3] haben ergeben, daß die R-Säure in dieser Weise bestimmt werden kann, die Bromierung der Schäffer- und der G-Säure aber abweichende Ergebnisse liefert. Die Verff. untersuchen daher den Verlauf der Bromierung in Abhängigkeit von der Zeit, der Tempreatur, dem Kaliumbromatüberschuß und dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure. Die Schäffer- und die R-Säure binden bei Raumtemperatur und auch bei 0° C momentan 2 Äquivalente Brom in salz- oder schwefelsaurer Lösung. Nach kurzem Stehen bindet auch die Schäffer-Säure weitere Brommengen, bei der R-Säure tritt dies nur nach sehr verlängertem Bromieren ein. Bei größerem Bromüberschuß ergeben sich höhere Resultate. Die G-Säure bindet bei langer Einwirkung langsam ansteigende Brommengen. Aus diesen Versuchen wird eine Methode zur Bestimmung der Schäffer- und der R-Säure entwickelt, wonach diese β-Naphtholsulfonsäuren bei 40—50° C in schwach salz- oder schwefelsaurer Lösung nach Zugabe von Kaliumbromid, gegen p-Äthoxychrysoidin mit 0,1 n Kaliumbromat-Maßlösung bestimmt werden. Die Bestimmung kann auch indirekt ausgeführt werden, wenn das Bromieren nicht länger als 1—2 min dauert, indem der Bromüberschuß jodometrisch gemessen wird. Die indirekte Bestimmung der R-Säure wird durch anwesende G-Säure nicht gestört, die direkte Bestimmung neben G-Säure ist dagegen nicht möglich.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 5—9 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). — [2] J. Soc. Chem. Ind. **49**, 410, 423 (1930); **50**, 100 (1931). — [3] Diese Z. **15**, 233 (1876). J. Plank

Über die Alkalispaltung der Hydroxyphenyl- benzo-γ-pyronderivate als mikrochemische Arbeitsmethode berichtet R. Neu[1]. Vor kurzem konnte gezeigt werden[2], daß sich Hydroxyderivate des Phenylbenzo-γ-pyrons mit Hilfe stabiler Diazoniumsalze nachweisen lassen und daß sich die bei der Alkalispaltung auftretenden Produkte (Phenole und Hydroxybenzoesäuren) ebenfalls sowohl im Papierchromatogramm wie auch im Tüpfeltest charakterisieren und erkennen lassen. Etwa 20—40 μg 5- oder 3-Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron reichen für eine Alkalispaltung zur Identifizierung der Spaltprodukte aus. Die zur Spaltung eingesetzte Menge an Flavon wird vorher papierchromatographisch gewonnen. — *Arbeitsweise.* Die im UV-Licht, ggf. durch Bedampfen mit Ammoniak festgestellte Lage der Flecken, wird wie üblich mit Bleistift gekennzeichnet und der R_f-Wert bestimmt. Die Flecken werden ausgeschnitten und mit Methanol extrahiert (von Bedeutung ist die Verwendung entsprechender Mikrogeräte, um Verluste durch Adsorption an zu großen Kolbenoberflächen zu vermindern). Das Methanol wird nach beendeter Extraktion so weit verdampft, daß der zurückbleibende Tropfen mit einer Capillare in ein Supremaxrohr (Länge 5—6 cm, ∅ 2—3 mm) eingebracht werden kann, das eine etwa 0,5 cm hohe Schicht festes Ätzkali enthält. Das Röhrchen wird in die 0,3 cm weite und 3 cm tiefe Bohrung eines Kupfer-

blockes (Höhe 6,5 cm; ⌀ 10 cm; in der Mitte ein Stabthermometer) eingesteckt und der Block vorsichtig bis auf etwa 250° C angeheizt. Das restliche Methanol wird vorher durch vorsichtiges Erwärmen des Röhrchens entfernt. Man erhitzt die Schmelze so lange, bis der Inhalt des Röhrchens weiß erscheint. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in 2—3 Tropfen Wasser, bläst die Lösung aus dem Röhrchen und wiederholt dasselbe noch einmal zur Entfernung der restlichen Schmelze. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden mit 25%iger Salzsäure kongosauer gemacht und 5mal mit je 1 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Anschließend extrahiert man die vereinigten Ätherauszüge 3 mal mit je 1 ml einer etwa 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung. Die erhaltene wäßrige Lösung wird dann nach dem Ansäuern ebenfalls 5mal mit je 1 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Die beiden Ätherauszüge, die das Phenol und die Hydroxybenzoesäure enthalten, werden in einem möglichst kleinen Kolben im kalten Wasserbad im Vakuum zur Trockne verdampft. Die jeweiligen Rückstände werden in einigen Tropfen Methanol gelöst, auf Filterpapierstreifen aufgetragen (Whatman Nr. 1 oder Schl. & Sch. 2043a) und unter Verwendung von Butanol-Eisessig-Wasser (6:1:2), Äthanol-2 n Ammoniak (9:1), 20%iger wäßriger Kaliumchloridlösung oder Eisessig-2 n Salzsäure (7:3) als beweglicher Phase chromatographiert. Ein Vergleich mit Testsubstanzen wird empfohlen. Wenn die Trennung in den phenolischen und den sauren Anteil nicht vorgenommen wird, kann der aus der salzsauren Lösung mit Diäthyläther erhaltene Auszug direkt chromatographiert werden. Zum Nachweis der einzelnen Verbindungen auf dem Papier werden die nachstehend genannten Reagentien verwendet: 0,3%ige Lösungen von Echtschwarzsalz K in 50%igem Ärthanol und in 2 n Natriumacetatlösung sowie 0,3%ige Lösungen von Nitrazol CF in KH_2PO_4-$Na_4B_2O_7$-Pufferlösung (p_H 9,4) und in 2 n Natriumacetatlösung. Die mit den verschiedenen Papieren, Lösungsmittelgemischen und Reagentien erhaltenen R_f-Werte und Farbnachweise können ausführlich angelegten Tabellen in der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 266—276. Fa. Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H., Karlsruhe/Baden. — [2] Neu, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 196; vgl. diese Z. **159**, 451 (1957/58). K. Machner

Die Bestimmung von Triterpensäuren auf Papierchromatogrammen führt B. Pasich[1] in Anlehnung an die von C. R. Noller und Mitarb.[2], R. Neher und A. Wettstein[3] sowie U. Fiedler[4] ausgearbeiteten Methoden durch. 1. Das entwickelte Chromatogramm wird mit einer 25%igen alkoholischen Lösung von Phosphorwolframsäure besprüht. Nach dem sorgfältigen Trocknen in einem Ofen bei 115 bis 118° C zeigen sich nach 2 min gefärbte Flecken auf weißem Grund. 3—5 µg jeder Säure können so bestimmt werden. — 2. Der Papierstreifen wird durch eine 1%ige Lösung von wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid in reinem Thionylchlorid gezogen. Beim Erhitzen auf 85—90° C zeigen sich Flecken verschiedener Farben innerhalb von 60—80 sec. — 3. Für den Hämolysentest wird eine Lösung von defibriniertem Ziegenblut in physiologischer Kochsalzlösung (normalsaline) (1:8) zum Besprühen benutzt. Die Säuren zeichnen sich als helle Flecken auf einem bräunlichen Untergrund ab. Manchmal ist ein Trocknen und ein Betrachten gegen durchscheinendes Licht nützlich. — 4. Ebenfalls kann in Benzoylchlorid gelöstes Zinkchlorid zum Besprühen verwendet werden. — Die nach 1, 2 und 4 entstehenden Färbungen sind für verschiedene Säuren angegeben.

[1] Nature (London) **181**, 765 (1958). Med. Acad., Poznań (Polen). — [2] Noller, C. R., R. A. Smith, H. G. Harris u. J. W. Walker: J. Amer. chem. Soc. **64**, 3047 (1942). — [3] Helv. chim. Acta **35**, 276 (1952). — [4] Arzneimittel-Forsch. **4**, 213 (1954). D. Jentzsch

Über die IR-spektroskopische Bestimmung von Alkylpyridinen berichten R. L. Bohon, R. Isaac, H. Hoftiezer und R. J. Zellner[1]. Für die *Bestimmung von 4-Picolin in 3-Picolin* werden die Absorptionsbanden bei 515 cm^{-1} für 4-Picolin bzw. 539 cm^{-1} für 3-Picolin herangezogen. Die Schichtdicken betragen bei < 5% 4-Picolin 0,25, bei höheren Gehalten 0,70 mm (KBr-Optik). *Verunreinigungen von Mesitylen in s-Collidin* können aus den Banden bei 688 bzw. 724 cm^{-1} (d = 0,07 mm) bestimmt werden. Der *Reinheitsgrad von 3,5-Lutidin* wird aus der Absorptionsbande bei 715 cm^{-1} bestimmt. In diesem Falle verdünnt man die Probe (0,4 g/10 ml) mit bis-(2-Methoxyäthyl)-äther und arbeitet nach dem Differentialverfahren mit reiner Lutidinlösung in der Vergleichszelle (d = 0,25 bzw. 0,15 mm). Bei *Verunreinigungen von 3-Picolin in 4-Picolin* werden für 4-Picolin die Banden bei 800 oder 515 cm^{-1}, für 3-Picolin bei 1192, 1125, 1105 oder 1030 cm^{-1} zur quantitativen Bestimmung ausgewertet. Die Nachweisgrenzen sind bei d = 0,07 mm 0,7%, bei d = 0,15 mm 0,05%, für 3-Picolin in 4-Picolin. *Verunreinigungen in 2-Picolin* können aus dem Band bei 758 cm^{-1} (d = 0,25 mm), in *5-Äthyl-2-picolin* bei 1135 cm^{-1} (d = 1 mm; Lösungsmittel Chloroform) und in *β-Collidin* bei 1195 cm^{-1} (d = 0,25; Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff) nachgewiesen werden. Die Auswertung geschieht in allen Fällen nach dem Grundlinienverfahren (Hump-to-hump base line). Die Arbeit enthält in tabellarischer Übersicht die IR-Absorptionsbanden von 17 Pyridinderivaten von 1720—400 cm^{-1}, sehr eingehende Erläuterungen der Arbeitstechnik und der Auswerteverfahren und eine Diskussion über allgemeine Probleme der IR-Spektroskopie. Die mitgeteilten Analysenergebnisse sind sehr befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 245—251 (1958). Anderson Physical Lab., Champaign, Ill. u. Ansul Chemical Co., Marinette, Wis. (USA). H. Specker

Zur Trennung basischer Pyrazine benutzten P. Dietrich und D. Mercier[1] die Gas-Flüssigkeitschromatographie und anschließend die Papierchromatographie. Die Chromatographie der flüchtigen Pyrazinbasen wurde mittels des Apparates von Griffin und Tatlock durchgeführt, wobei die stationäre Phase aus Dinonylphthalat und die mobile aus Stickstoff bestand. Die Durchströmung betrug 2,8 l/Std, während die Temperatur auf 120° C gehalten wurde. Der Eingangsdruck in die Kolonne wurde auf 400 mm, der am Ausgang auf 90 mm eingestellt. Die anschließende aufsteigende Papierchromatographie ließen Verff. 15 Std laufen. Als Laufmittel wurde Butanol-Ameisensäure-Wasser (4:1:1) und als Nachweismittel eine 0,5%ige Lösung von $FeSO_4$ verwendet. Die R_f-Werte und die Reaktionsfärbungen einiger Pyrazin(P)-carbonsäuren werden wie folgt angegeben: *P-monocarbonsäure* 0,64 (rotgelb); *P-2,3-dicarbonsäure* 0,49 (bordeauxrot); *P-2,5-dicarbonsäure* 0,42 (violett), *P-2,6-dicarbonsäure* 0,71 (rotviolett); *P-tricarbonsäure* 0,57 (rotviolett); *P-tetracarbonsäure* 0,31 (violett).

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 67—69 (1958). Inst. Biol. Physico-chim. Paris (Frankreich). B. Rossmann

Zur papierchromatographischen Bestimmung von Purinen modifizieren N. B. Chanda und S. Chakraborty[1] eine von J. Michel[2] ausgearbeitete Methode, indem sie zur Herstellung der fluorescierenden Verbindungen die Anwendung von Chlorgas umgehen. Das die Purine enthaltende Papier wird dabei zunächst mit einer 10%igen Lösung von Chloramin T und dann mit 1 n Salzsäure besprüht. Es folgt ein Erhitzen auf 96—98° C, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Das trockene Papier wird dann langsam über eine offene, konz. Ammoniak enthaltende Flasche geführt und anschließend wieder 5—10 min in einem Ofen erhitzt. Die Purine zeigen sich in rosaroter Farbe. Manchmal ist es notwendig, die Ammoniak-

behandlung mit dem anschließenden Erhitzen zu wiederholen, bis die Flecken sichtbar werden. Mit dieser Methode können *Harnsäure*, *Coffein*, *Theophyllin*, *Theobromin* und *Xanthin* in Mengen von etwa 1,5, 18, 38, 1 bzw. 7 μg nachgewiesen werden. Bei Betrachten im UV-Licht fluorescieren die Flecken violett; die kleinsten noch nachweisbaren Mengen sind dann $^1/_3$ der oben angegebenen.

[1] Nature (London) **181**, 836 (1958). Indian Tea Assoc., Cinnamara, Assam (Indien). — [2] Naturwissenschaften **40**, 390 (1953). D. Jentzsch

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Ein Verfahren zur manometrischen Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes von Gasgemischen wird von H. Graetz und E. Negelein[1] entwickelt. Das zu untersuchende Gasgemisch wird mit einer bekannten Mischung von primärer und sekundärer Phosphatlösung umgesetzt. Je nach der Höhe des Kohlendioxydgehaltes wird ein mehr oder weniger großer Teil des sekundären Phosphates in primäres Phosphat umgewandelt bei gleichzeitiger Bildung von Hydrogencarbonat. Das Hydrogencarbonat wird mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt und die durch das freiwerdende CO_2 bedingte Druckzunahme gemessen. Es können CO_2- Gehalte bis zu 10 und mehr Vol-% bestimmt werden. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt $\pm$ 1,4%. — *Ausführung*: In den Hauptraum des Manometriergefäßes nach Warburg werden 2,0 ml 0,10 m Phosphatlösung gefüllt, bestehend aus 9 Teilen primärem und 11 Teilen sekundärem Phosphat. Der Anhang wird mit 0,20 ml 1n Schwefelsäure beschickt. Durch den Gasraum des Manometers, der thermokonstant auf 20° C gehalten wird, wird etwa 10 min lang das CO_2-haltige Gasgemisch durchgeleitet, bis die Phosphatlösung mit dem Gasgemisch gesättigt ist. Nach dem Ablesen des Manometerstandes wird die Schwefelsäure in den Hauptraum gespült und aus der auftretenden Druckzunahme der Kohlendioxydgehalt berechnet. Die Berechnungsgrundlagen und ausführliche theoretische Ableitungen sind dem Original zu entnehmen.

[1] Biochem. Z. **329**, 463—466 (1958). Inst. f. Med. u. Biol., Dtsche. Akad. Wiss. Berlin-Buch. H. Zimmer

Über den Nachweis von Halogeniden und Sulfat in atmosphärischen Staubteilchen berichten B. J. Tufts und J. P. Lodge jr.[1]. Die Partikel, deren Durchmesser zwischen etwa 50 Å bis 1000 Å variiert, sind meistens nur elektronenmikroskopischen Untersuchungen zugänglich. Die zu untersuchenden Teilchen werden niedergeschlagen und mit spezifischen Reagentien umgesetzt. Bei elektronenmikroskopischer Betrachtung kann man eine Teilchenvergrößerung durch die Reaktion beobachten. Die Größe des Fleckes bzw. der Teilchengruppe steht in einem linearen Verhältnis zur Originalgröße des Partikels. Das Reagens auf *Halogenide* besteht aus 5%iger wäßriger Quecksilber(I)-fluosilicatlösung, die je 5 ml Lösung mit 3 Tropfen 29%iger Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt wird. Zum *Sulfatnachweis* werden 25 ml Wasser mit Blei- und Bariumnitrat gesättigt und mit 1 ml konz. Salpetersäure versetzt. — Im Original sind weitere experimentelle Einzelheiten sowie Abbildungen der Mikroreaktionen enthalten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 300—303 (1958). Univ. Chicago, Ill. H. Zimmer

Wasser. *Eine Methode zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses des Sauerstoffs in Wassermengen zwischen 25 und 100 mg* beschreibt M. ANBAR[1]. Da sich hierbei der Sauerstoff nur in Form einer gasförmigen Verbindung massenspektrometrisch messen läßt, ist darauf zu achten, daß bei der Oxydation des Wassers zu Sauerstoff keine Isotopenverdünnung eintritt, noch ein Oxydationsmittel verwandt wird, welches selbst in irgendeiner Form Sauerstoff in Freiheit setzt. Als geeignete Methode wird die Oxydation durch Brom in alkalischer Lösung in Gegenwart von Kobaltoxyd beschrieben. — *Arbeitsweise.* 1—3 mg entwässertes $CoCl_2$ werden in eine Ampulle aus Pyrexglas gegeben, 10—20 mg metallisches Natrium und ungefähr 50—100 mg des zu untersuchenden Wassers werden hinzugefügt. Danach wird der Inhalt der Ampulle in flüssigem Stickstoff eingefroren und diese evakuiert. In evakuiertem Zustand wird aufgetaut, so daß in Folge des Vakuums eine Entgasung der Lösung eintritt. Hierauf wird wieder eingefroren und 20 ml Bromdampf, welcher sich bei Zimmertemperatur mit flüssigem Brom im Gleichgewicht befindet, in die Ampulle destilliert. Die abgeschmolzene Ampulle wird auf Zimmertemperatur erwärmt, wodurch sich das Brom mit dem Wasser zu Hypobromit umsetzt, welches sich dann unter dem katalytischen Einfluß des gebildeten Kobaltoxyds in Sauerstoff und Bromid zersetzt. Nach etwa 20—30 min ist die Reaktion beendet, so daß die Ampulle wieder eingefroren werden kann, um an das Vakuumsystem eines Massenspektrographen angeschlossen zu werden. — Möchte man den Fehler, der durch die auf dem frisch bereiteten Natrium sich bildende Oxydhaut hervorgerufen wird, vermeiden, so kann das Natrium ebenfalls im Vakuum in die Ampulle destilliert werden. Allerdings ist dies nur für Genauigkeiten größer als 0,2% erforderlich, hinsichtlich der Reproduzierbarkeit des Verfahrens nur, wenn diese besser als 0,05% sein soll. Gelangen geringere Mengen als 50 mg Wasser zur Analyse, ist nicht nur das Natrium, sondern auch das Wasser in die Ampulle zu destillieren, wobei im weiteren Verlauf ähnlich der oben beschriebenen Methode zu verfahren ist. — Das Verfahren gestattet, kleinste Wassermengen hinsichtlich des Sauerstoffisotopenverhältnisses massenspektrometrisch mit hinreichender Genauigkeit zu analysieren, wobei für Routineuntersuchungen nicht mehr als 10 min für die Oxydation der einzelnen Proben benötigt werden.

[1] Internat. J. appl. Radiation and Isotopes **3**, 131—134 (1958). Weizmann Inst. Sci., Rehovoth (Israel). H. REUTER

Zur Bestimmung von Phosphaten und säurelöslichen Sulfaten in Handelsabwässern werden vom *Joint A.B.C.M.-S.A.C. Committee*[1] folgende *Arbeitsvorschriften* empfohlen. *Phosphat.* 10 ml der zu untersuchenden Probe mit höchstens 75 μg Phosphor werden mit Schwefelsäure auf eine Säurekonzentration von 5 n gebracht und 15 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird (falls erforderlich) filtriert und mit Natronlauge gegen Phenolphthalein fast neutralisiert. Es werden 5 ml NH_4-Molybdatlösung [10 g Ammoniummolybdat werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 300 ml Schwefelsäure (1 + 1) gemischt] und 5 ml Metol-Sulfitlösung zugesetzt. Die Lösung wird im kochenden Wasserbad 30 min erhitzt, nach dem Abkühlen auf 50 ml aufgefüllt und spektralphotometrisch gegen eine Blindprobe bei 650 mμ (bis 75 μg P) oder visuell (bis 25 μg P) gegen Standardproben gemessen. Der Phosphatgehalt wird einer Eichkurve entnommen. — *Organische Phosphate* werden mit Schwefelsäure zersetzt: 5—10 ml der Probe erwärmt man mit 0,3—0,5 ml konz. Schwefelsäure, bis sie farblos sind. Die Lösung wird auf 20 ml gebracht, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, auf 50 ml aufgefüllt und nach der beschriebenen Methode weiter behandelt. — *Sulfat.* Ein aliquoter Teil der Lösung mit 8—60 mg SO_4^{2-} wird mit 0,5 n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert, mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und aufgekocht. Das Volumen wird auf 150 ml gebracht, man filtriert, wäscht den Rückstand, neutralisiert

die Filtrate mit Ammoniaklösung (1 + 3), bringt auf 200 ml und erhitzt nach Zusatz von 2 ml Salzsäure (1 + 1) zum Kochen. Nachdem die Lösung etwa 30 sec gekocht hat, werden 10 ml 10%iger Bariumchloridlösung (bei SO_4^{2-}-Mengen unter 20 mg, 15 ml) zugesetzt. Nach 20 min wird filtriert und gewaschen, bei 800° C geglüht und das Bariumsulfat gewogen. — *Metol-Sulfitlösung.* 40 g Na-metabisulfit + 1,0 g Na-Sulfit + 0,2 g Metol werden auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt.

[1] Analyst **83**, 50—52 (1958). H. Zimmer

Methoden zur schnellen Bestimmung von Chlorid, Sulfat, Phosphat, Sulfit und der Gesamtacidität in Kesselwasser besonders von Hochdruckkesseln, empfehlen J. Banks und J. Robson[1]. Es werden eine Anzahl bisher gebräuchlicher Verfahren diskutiert und die Vorteile der ausgewählten Analysenmethoden hervorgehoben. Chlorid wird nach F. Vieböck[2] durch Zugabe von Quecksilberoxycyanid und Titration der gebildeten freien Lauge bestimmt (1 OH^- entspricht 1 Cl^-). Daran schließt sich die Bestimmung der Gesamtacidität nach Passieren eines Kationenaustauschers und Titration der freien Säure; Phophat wird in $H_2PO_4^-$ übergeführt (p_H 4,5) und durch Zugabe von Cer(III)-nitrat und Titration der freigesetzten Salpetersäure ermittelt[3] (2 H^+ entsprechen 1 $H_2PO_4^-$). Der Gehalt an Sulfat ergibt sich aus der Differenz zwischen der Gesamtacidität und der Summe aus Phosphat und Chlorid. Sulfit wird durch Reaktion mit Formaldehyd und Titration der entstandenen freien Base mit Thymolblau-Phenolphthalein als Indicator bestimmt (1 OH^- entspricht 1 SO_3^{2-}). Andere, sonst im Kesselwasser bisweilen vorkommende, bzw. zugesetzte Substanzen, wie geringe Mengen SiO_2 und Tannin stören nicht. — *Arbeitsvorschrift.* Zur *Chloridbestimmung* werden 50 ml Kesselwasser mit 0,1 n Schwefelsäure (gegebenenfalls 0,02 n) bis zum Endpunkt bei p_H 4,5 unter Verwendung des Indicators „B.D.H. 4.5" titriert. Dann werden 10 ml Quecksilberoxycyanidlösung zugefügt. (Eine Lösung von 20 g $HgOHg(CN)_2$ in 1 l Wasser wird mit Schwefelsäure und obigem Indicator auf p_H 4,5 eingestellt). Nach gutem Vermischen wird mit 0,1 oder 0,2 n Schwefelsäure auf den Endpunkt p_H 4,5 titriert. *Gesamtacidität und Phosphat.* Das Kesselwasser wird auf eine Zeo-Karb 225-Säule (H^+-Form) von etwa 20 × 1,5 cm gegeben; die ersten 30 ml des Auslaufes werden verworfen, weitere 50 ml werden innerhalb von 2—3 min gesammelt. Man verkocht CO_2 und ggf. SO_2 und setzt nach Kühlen Methylrot-Methylenblauindicator zu (0,125 g Methylrot in 50 ml Äthanol + 0,083 g Methylenblau in 50 ml Äthanol). Aus einer Mikrobürette wird mit 0,02 n Natronlauge titriert. Zur austitrierten Lösung werden 5 ml Cer(III)-nitratlösung gegeben [25 g $Ce(NO_3)_3$, frei von anderen Seltenen Erden, werden in H_2O gelöst, gegen Methylrot-Methylenblau neutralisiert und auf 1 l verdünnt]. Nach gründlichem Vermischen wird mit 0,02 n Natronlauge auf den gleichen Endpunkt titriert. — Zur *Sulfitbestimmung* werden 50 ml Kesselwasser gegen Thymolblau-Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Dazu wird eine gegen den gleichen Indicator neutralisierte Lösung von 2 g Formaldehyd in 100 ml Wasser zugegeben und nach Vermischen mit 0,02 n Säure zum gleichen Endpunkt titriert.

[1] Analyst **83**, 98—102 (1958). North Wilford Power Stat., Nottingham (England). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 493 (1932); vgl. diese Z. **96**, 308 (1934); **99**, 156 (1934). — [3] Rancke-Madsen, E., u. T. Kjaergård: Acta chem. scand. (Copenh.) **7**, 735 (1953); vgl. diese Z. **143**, 55 (1954). R. Fresenius

Verschiedene Methoden zur Ölbestimmung in Raffinerieabwässern werden im Rahmen einer Gemeinschaftsuntersuchung von J. B. Rather, jr., J. A. Grant, V. H. Gunther, C. E. Headington, J. H. Karchmer, S. S. Kurtz, jr., A. R. Rescorla, F. M. Roberts, A. J. Stephenson, W. J. Troeller, jr. und E. B. Tucker[1] kritisch besprochen. Geprüft werden: 1. die Infrarotmethode, bei der das

Öl mit Tetrachlorkohlenstoff aus der Wasserprobe extrahiert und die Ultrarotabsorption bei verschiedenen Wellenlängen gemessen wird, 2. die Extraktionsmethode, bei der der ölhaltige Tetrachlorkohlenstoffauszug auf sein spezifisches Gewicht untersucht wird und eine API-Methode, bei der das Öl durch ein kombiniertes Destillations-Extraktionsverfahren bestimmt wird. An synthetischen Wasser-Ölproben, deren Ölgehalt zwischen 10 und 125 ppm variiert, ist festgestellt worden, daß die Infrarot- und die Extraktionsmethode die genaueren Werte liefern, während das API-Verfahren stark streuende Werte ergibt und zeitlich sehr langwierig ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 36—40 (1958). Socony Mobil Oil Co., Inc., Brooklyn 22, N.Y. (USA). H. Zimmer

Über neue Methoden zur Analyse von Kupferlegierungen, besonders Bronzen, berichtet M. Kuhn[1]. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den älteren Verfahren besteht darin, daß die Substanz mit Salpetersäure und Fluoroborsäure völlig gelöst wird und daß die meisten Elemente in aliquoten Teilen dieser Lösung ohne vorherige Trennung nebeneinander bestimmt werden können. — Die Auflösung erfolgt am besten in Platingefäßen, aber auch Pyrexgläser können verwendet werden. Sie werden zwar angegriffen, aber die dabei herausgelösten Bestandteile stören meist nicht. Man kann die Gläser vor jeder Analyse mit einer Siliconlösung auskleiden und trocknen lassen. — Zur Abscheidung von *Kupfer* und *Blei* wird die Lösung in einem Kunststoffgefäß mit Flußsäure versetzt, um Zinn komplex in Lösung zu halten, dann wird mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 10 ml Salpetersäure elektrolysiert. Gegen Ende wird Ammoniumsulfat oder Harnstoff hinzugefügt, wodurch die Salpetersäure zerstört wird. Mangan wird dabei praktisch nicht mit abgeschieden. — Zur Bestimmung der anderen Metalle wird die von Cu und Pb befreite Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, mit einem Überschuß an Borsäure versetzt und im Meßkolben verdünnt. In aliquoten Teilen werden Sn, Zn, Fe, Ni und Sb ermittelt. — *Zinn* wird mit Aluminium oder auch Zink oder Hypophospit reduziert, mit Salzsäure wieder gelöst und jodometrisch titriert. Bei geringem Zinngehalt wird entweder doppelte Fällung mit Ammoniak, oder bei Aluminiumlegierungen Abscheidung mit Salpetersäure als SnO_2 empfohlen. — *Zink* kann polarographisch oder colorimetrisch mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat erfaßt werden. Kleine Mengen werden aus wäßriger Lösung mit Dithizon extrahiert, wobei Fe, Cu und Ni im wäßrigen Anteil bleiben, wenn Fluorid, Thioharnstoff und Cyanid als Maskierungsmittel zugesetzt werden. — *Eisen* wird colorimetrisch mit Orthophenanthrolin ermittelt. — *Nickel* wird colorimetrisch mit Dimethylglyoxim nach Oxydation mit Jod erhalten. Mehr als 0,4% werden gravimetrisch mit Dimethylglyoxim bestimmt. Die mit Ammoniak abgeschiedene Kieselsäure muß vor Zugabe des Dimethylglyoxims abfiltriert werden. — *Mangan* läßt sich colorimetrisch nach Oxydation mit Kaliumperjodat messen. — Zur Bestimmung von *Antimon* wird die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, um Salpetersäure und Flußsäure zu entfernen, dann wird mit Wasser und Oxalsäure aufgenommen und eine Lösung von Jodid und Ascorbinsäure zugegeben. Das entstehende gelbe Jodoantimonat (III) wird colorimetriert. — *Aluminium* wird als Oxinat oder Benzoat bei p_H 4 nach Reduktion von Fe und Cu mit Hydroxylammoniumchlorid gefällt. Bei Legierungen, die nur wenig Al enthalten, werden die meisten anderen Elemente durch Elektrolyse mit Hg-Kathode abgeschieden; unter Umständen genügt es auch, nur das Kupfer durch Niederschlagen mit Blei zu entfernen. In der Lösung wird Al dann colorimetrisch mit Eriochromcyanin bestimmt. Eisen muß mit Ascorbinsäure reduziert werden. — Zur Bestimmung von *Schwefel* wird 1 g der Probe bei 1200—1250° C im Sauerstoffstriom verbrannt und das Schwefeldioxyd entweder jodometrisch oder nach Oxydation zu H_2SO_4 acidimetrisch titriert. — Nach Lösen der Probe mit Salzsäure-Wasserstoffperoxyd kann

Arsen durch Destillation oder nephelometrisch nach Reduktion zum Metall mit Hypophosphit bestimmt werden. — In einem zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse, die verschiedene Laboratorien mit diesen Verfahren erzielt haben, miteinander verglichen.

[1] Chim. analytique **40**, 11—19, 50—54 (1958). Centre Techn. Ind. Fonderie (Frankreich). G. Denk

Für die Bestimmung von Kupfer und Zink in reinen Salzlösungen sowie für die Bestimmung von Zink in Messing kann nach K. K. Chatterji[1] das schon früher beschriebene thermometrische Titrationsverfahren[2] dienen. Als Fällungsreagens wird $(NH_4)_2$ Hg $(SCN)_4$ verwendet, bei der Fällung wird eine zur Temperaturerhöhung genügende Wärmemenge frei. Da die Niederschläge zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, muß während der Titration stark gerührt und vor der Ablesung der Temperatur jeweils 2 min gewartet werden. In Lösungsgemischen von Kupfer- und Zinksalz ergibt die Summentitration bei wechselnden Mengenverhältnissen der Partner keine brauchbaren Werte. Daher entfernt man bei der Analyse von Messing das Kupfer zunächst als $Cu_2(SCN)_2$ und bestimmt dann das Zink allein thermometrisch. Gegenüber den gravimetrisch bestimmten Vergleichswerten sind die thermometrisch gefundenen Zahlen um etwa 1% (relativ) höher. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von Kupfer oder Zink allein bringt man 50 ml der Sulfatlösungen mit Gehalten von etwa 0.13—0,33 g Cu oder Zn in das Dewargefäß, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure an, titriert mit 0,4 m $(NH_4)_2$ Hg $(SCN)_4$-Lösung in 1 ml-Anteilen unter starkem Rühren und liest die Temperatur 2 min nach jedem Zusatz ab. Die Auswertung erfolgt wie früher[2] angegeben. — *Zur Zinkbestimmung in Messing* löst man 3 g Probe in 30—40 ml Salpetersäure (1:1), vertreibt die überschüssige Salpetersäure nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure vollständig, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und neutralisiert die freie Säure sorgfältig mit Ammoniak (1:1). Die Lösung wird mit 10 ml 25%iger Natriumacetatlösung und 2 ml Eisessig versetzt und im Meßkolben mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung versetzt man im Dewargefäß zur Cu-Fällung mit 5 ml frisch gesättigter SO_2-Lösung und 10 ml 20%iger NH_4SCN-Lösung, läßt 1 Std zum Temperaturausgleich stehen und titriert dann das Zink wie angegeben.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 57—62 (1958). Univ. Coll. Sci. Technol., Calcutta. — [2] Chatterji, K. K.: J. Indian chem. Soc. **32**, 366 (1955); vgl. diese Z. **150**, 220 (1956). A. Kurtenacker

Für die rasche komplexometrische Titration von Zink in Messingproben verschiedener Zusammensetzung gibt C. Pépin-Donat[1] *Analysenvorschriften.* — a) Enthält die Legierung *außer Kupfer und Zink nur geringe Mengen (< 0,1%) Fe, Pb, Ni und Al*, so löst man 0,25 g mit 5 ml konz. Salpetersäure, verkocht die nitrosen Gase, verdünnt nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser, neutralisiert mit konz. Ammoniak und gibt noch 10 ml Überschuß hinzu. Dann entfärbt man die blaue Lösung mit 20%iger KCN-Lösung, setzt noch weitere 5 ml hinzu und verdünnt auf 250—300 ml. Man fügt 20—25 Tropfen Indicatorlösung hinzu (0,2 g Eriochromschwarz T in 50 ml Alkohol + etwas Hydroxylaminhydrochlorid), ferner 20 ml 4%ige Formaldehydlösung, wodurch der Zinkcyanidkomplex zerstört wird und titriert mit einer 0,05 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau. — Ist der *Zinkgehalt kleiner als* 20%, so empfiehlt es sich, das Kupfer entweder elektrolytisch oder als Rhodanid zu entfernen. Man kann auch vorher das Kupfer jodometrisch titrieren und dann, wie beschrieben, das Zink ermitteln. — b) *Zinnhaltiges Messing* (mit etwa 1% Sn) wird nach der gleichen Methode analysiert. — c) Bei *aluminiumhaltigem Messing* (etwa 2% Al) versetzt man die ammoniakalische

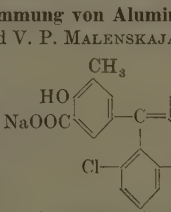
Lösung mit 1 g KF, wodurch Al komplex gebunden wird, gibt wie unter a beschrieben Kaliumcyanid hinzu, kocht 1—2 min, verdünnt nach dem Abkühlen auf 300 ml und verfährt weiter nach a. — d) Die salpetersaure Lösung von *bleihaltigem Messing* (bis zu 3% Pb) versetzt man mit 1 g Mannit, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 10 ml Überschuß hinzu, entfärbt mit KCN-Lösung (+ 5 ml Überschuß), gibt 5 ml Magnesium-ÄDTA-Lösung (siehe unten) und 10 Tropfen Indicatorlösung hinzu und titriert mit 0,005 n ÄDTA-Lösung das Blei. Dann verdünnt man auf 300 ml, fügt noch 15 Tropfen Indicatorlösung und 20 ml Formaldehydlösung hinzu und titriert das Zink. — e) In *Messing mit Ni, Mn und Al* wird Nickel zusammen mit Kupfer als komplexes Cyanid maskiert. Mangan reduziert man mit Ascorbinsäure oder Hydroxylammoniumchlorid. Zur cyanidhaltigen Lösung gibt man 15 ml 30%iges Triäthanolamin , erhitzt bis nahe zum Sieden und titriert in der Wärme mit 0,005 n ÄDTA-Lösung das Mangan (10 Tropfen Indicatorlösung). Anwesendes Blei wird dabei mit erfaßt. Nach dem Abkühlen arbeitet man weiter wie bei d. — f) Bei *Messing, welches dazu auch noch Eisen enthält* (1,5% Fe), versetzt man die salpetersaure Lösung mit 1—2 g Mannit, arbeitet wie üblich weiter, fügt nach der Cyanidzugabe 10 ml Triäthanolamin hinzu und verfährt weiter wie bei e. — *Zur Darstellung des Magnesiumkomplexonats* versetzt man 50 ml einer Magnesiumsalzlösung (etwa 0,1 g Mg/Liter) mit 10 ml Pufferlösung (50 g NH_4Cl + 430 ml Ammoniak [D 0,925] im Liter), erwärmt auf 50° C und titriert mit 0,005 n ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T bis zum Umschlag nach Blau.

[1] Chim. analytique **40**, 47—49 (1958). G. Denk

Für die komplexometrische Bestimmung von Nickel in Kupferlegierungen ohne vorherige Trennung schlägt I. I. Kaliničenko[1] folgenden *Analysengang* vor: Die Einwaage von 0,5 g der Legierung wird in 6—8 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 20 ml Wasser aufgenommen. Man neutralisiert mit 10%iger Natronlauge, bis ein geringer Niederschlag ausfällt, den man durch tropfenweises Zugeben von 50%iger Wein- oder Essigsäure unter Vermeidung eines Überschusses wieder in Lösung bringt. Dann versetzt man unter Rühren mit 20 ml Natriumthiosulfatlösung (540 g Salz im Liter) und gibt zu der fast farblos gewordenen Lösung schnell 80 ml Wasser, 4 Tropfen 0,2%ige wäßrige Murexidlösung und 5 ml Pufferlösung und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rotviolett. Die Pufferlösung erhält man durch Mischen von 5 Vol.-Teilen 20%iger Ammoniumacetatlösung, die mit Ammoniak gegen Lackmus neutralisiert worden ist, mit 1 Vol.-Teil 20%iger Natriumacetatlösung. Auf je 100 ml der Mischung gibt man 3 ml konz. Ammoniak. Der Titer der ÄDTA-Lösung wird gegen eine Legierung mit bekanntem Nickelgehalt eingestellt. Die Methode ist an technischen Legierungen erprobt. Sie ist genügend genau.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 266—267 (1958)[Russisch]. Polytechn. Inst. Uralsk. H. Nieswand

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Aluminium eignet sich nach Untersuchungen von F. R. Šejanova und V. P. Malenskaja[1] der Farbstoff *Chromoxan-Reinblau V*[2] als Reagens. Er bildet mit Aluminium in neutraler oder schwach saurer Lösung einen violett gefärbten Komplex AlR_3 (R = Farbstoffrest) mit dem Absorptionsmaximum bei 540—550 mμ. Der Farbstoff selbst ist bei den in Betracht kommenden p_H-Werten goldgelb gefärbt, seine Absorption bei 540—550 μm ist gering. Zum *Nachweis* von Aluminium versetzt



Chromoxan-Reinblau V

man 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 1 ml Acetat- oder Hydrogenphthalatpuffer (p_H 4—6) und 3 Tr. 0,1%iger wäßriger Farbstofflösung. 5 μg Al^{3+} sind noch leicht an der Violettfärbung zu erkennen. Mg, Zn, Mn, Ni und Pb stören praktisch nicht; Cu gibt eine blaue Färbung, jedoch gelingt es, Al bei p_H 5 noch bei einem 5fachen Cu-Überschuß zu erkennen. Fe^{3+} stört, nach Reduktion mit Ascorbinsäure ist aber Al noch neben der 40fachen Fe-Menge nachzuweisen. — *Photocolorimetrische Bestimmung.* Die bei p_H 6 entstehende Violettfärbung behält ihre Intensität mindestens 8 Std unverändert bei. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—12 μg Al/10 ml Lösung erfüllt, bei höheren Konzentrationen ist die Eichkurve gekrümmt. Man kann kleine Mengen Aluminium neben überschüssigen Mengen Mg, Zn, Mn, ferner neben Cu im Verhältnis $Al^{3+}:Cu^{2+} = 1:0{,}7$ und neben Fe im Verhältnis $Al^{3+}:Fe^{3+} = 50:1$ bestimmen. 3—8% Al werden in *Magnesium- und Zinklegierungen* bei 10 mg Einwaage mit erträglichen Fehlern (bis etwa $\pm$ 6%) erfaßt. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung (bis etwa 14 μg Al enthaltend) in 10 ml-Meßkolben mit 3 ml Pufferlösung (p_H 6) und 5 ml 0,05%iger Farbstofflösung, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert unter Verwendung von Grünfilter (oder neutralem Lichtfilter).

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 907—909 (1957) [Russisch]. Univ. Gorki (UdSSR). — [2] Über die Sulfosäure der Verbindung vgl. u. a. I. S. Mustafin und L. O. Matvejev: Zavodskaja Laborat. **24**, 259 (1958); vgl. diese Z. **165**, 61 (1958). W. Böhm

Zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstaluminium und Aluminiumverbindungen benutzt O. G. Koch[1] ein Anreicherungsverfahren mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat (T-Carbat) und Dithizon und nachfolgender Extraktion mit Chloroform. Erfaßt werden nach dem Verfahren die Elemente V, Cr, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zr, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se und Te. Für die Anreicherung wird 1 g Reinstaluminium in einer Quarzschale in einigen Millilitern Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mehrmals mit 0,5 bis 1 ml 6 n Salzsäure und 25 bis 30 ml reinstem Wasser bis zur völligen Lösung in einen 500 ml-Schütteltrichter übergeführt. Das Endvolumen beträgt 200 bis 250 ml. Al_2O_3 wird mit Soda-Pottasche und Borax aufgeschlossen und dann ebenso behandelt. Nun fügt man 26 ml 25%ige Ammoniumtartratlösung hinzu, stellt mit 6 n Ammoniak auf p_H 3,0 ein, gibt anschließend 2 ml 5%ige wäßrige T-Carbatlösung und nach kurzem Schütteln 15 ml 0,01%ige Dithizonlösung in Chloroform hinzu. Unter Kontrolle des p_H-Wertes wird diese Extraktion 2 bis 3mal wiederholt, bis die Chloroformlösung grün bleibt. Nach weiterer Zugabe von 26 ml Ammoniumtartratlösung wird mit 6 n Ammoniak auf p_H 5,0 eingestellt und wiederum wie oben ausgeschüttelt. Dann werden mit 6 n Ammoniak nacheinander die p_H-Werte 7 und 9 eingestellt; bei diesen p_H-Werten wird je einmal mit der angegebenen Menge T-Carbat und Dithizonlösung extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 5 bis 10 ml eingedampft, an diesem Punkt mit 4 μl Be^{2+}-Bezugslösung (0,1%ige wäßrige $Be(NO_3)_2$ Lösung mit 1% KNO_3) versetzt und entweder auf trockenem Wege (Erhitzen bis 350°C) oder auf nassem Wege (2 ml konz. Salpetersäure und 0,5 ml konz. Perchlorsäure) verascht. Das Endvolumen beträgt 40 μl in 6 n Salzsäure. Für alle untersuchten Elemente (Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn) wird als Bezugselement Beryllium verwendet. (Tabelle der benutzten Linien im Original.) Die Anregungsbedingungen sind: 220/10000 V; 4,8 A; C = 0,2 μF; L = 0,24mH; die Aufnahmebedingungen sind: Spektrograph für Chemiker von Zeiss, Feussner-Funkenerzeuger, Graphitelektroden RWI 5 mm ⌀, Elektrodenabstand 2 mm, Spaltbreite 0,02 mm, Zwischenabbildung für 2800 Å, Ilford ordinary plates 9×12 cm, Belichtungszeit 3 min. Nach der beschriebenen Methode sind die Spurenelemente je nach ihrer spektrochemischen

Empfindlichkeit von 10^{-5} bis 10^{-3} % an aufwärts quantitativ bestimmbar. Der relative Fehler liegt durchschnittlich bei ± 5 bis ± 15%. Weiterhin enthält die Arbeit eine ausführliche Darstellung von Fehlerquellen und Maßnahmen zu ihrer Vermeidung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 92—103. Neunkircher Eisenwerk AG., Neunkirchen/Saar. H. Specker

Zur Spurenanreicherung mit nachfolgender spektrochemischer Analyse von Titan und Titanverbindungen benutzt O. G. Koch[1] das oben[2] beschriebene Anreicherungsverfahren. Titan wird in einer Quarzschale mit konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung wird nur wenig eingeengt und mit 6 n Salzsäure und reinstem Wasser in einen Schütteltrichter übergeführt. Dann versetzt man mit 95 ml 25%iger Ammoniumtartratlösung, stellt mit 6 n Ammoniak auf p_H 3,0 ein und verfährt weiter wie früher[2] ausführlich beschrieben. Titandioxyd bzw. Bariumtitanat werden mit der fünffachen Menge eines Gemisches von 3 Teilen Na_2CO_3 + K_2CO_3 (1:1) und 2 Teilen Borax im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und dann in den Schütteltrichter übergeführt. Die erhaltene Lösung wird auf analoge Weise extrahiert, nur setzt man vor der Einstellung der p_H-Stufen 3,0 und 7,0 jeweils 25 ml Tartratlösung hinzu. Vor der Einstellung der p_H-Werte 5,0 und 9,0 erfolgt kein Zusatz von Ammoniumtartratlösung. Nach dieser Methode lassen sich 26 Spurenelemente in einem Arbeitsgang quantitativ bestimmen. Bezugselemente, Aufnahmebedingungen, Nachweisgrenzen und relative Fehler sind dieselben, wie sie bei der Spurenanalyse in Aluminium[2] angegeben sind.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 151—158. Neunkircher Eisenwerk, AG., Neunkirchen/Saar. — [2] Koch, O. G.: Mikrochim. Acta **1958**, 92; vgl. das vorstehende Referat. H. Specker

Zur photometrischen Bestimmung von Eisenspuren in Wismut messen E. Booth und T. W. Evett[1] die Extinktion des Eisen(II)-komplexes von *4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin („Bathophenanthrolin")*[2] nach Reduktion von Fe^{III} in salzsaurer Lösung mittels $SnCl_2$, Maskierung des Wismuts mit ÄDTA in Gegenwart von Na-Citrat und Extraktion des Eisen(II)-komplexes mit n-Hexyl- oder Isoamylalkohol. Das Reagens ist nahezu spezifisch für Fe^{II} und doppelt so empfindlich wie 1,10-Phenanthrolin. Die Methode liefert ausgezeichnete Resultate bis hinab zu 1 μg Fe und darunter, was dann vom Eisengehalt der Blindprobe abhängt. — *Analysenvorschrift.* Die Wismutprobe wird in einer Mischung von 6 m Salzsäure und 16 m Salpetersäure (10 ml + 0,5 ml je 1 g Bi) gelöst und die Lösung unter der Infrarotlampe bis fast zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in konz. Salzsäure aufgenommen und nochmals eingedampft. Nach Wiederauflösen in konz. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser bis zu einer Konzentration von 0,2 g Bi/ml und etwa 2 m Salzsäure versetzt man 5 ml dieser Lösung in einem 10 ml-Becherglas mit 0,2 ml 10%iger $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösung, kocht und spült nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit zwei 5 ml-Portionen Äthanol und schließlich mit 2 ml 2 m Salzsäure in einen 100 ml-Scheidetrichter. Dazu gibt man 4 ml 0,2%ige Bathophenanthrolinlösung (0,5 g in 175 ml Äthanol gelöst, mit Wasser auf 250 ml verdünnt) und schüttelt, fügt ein Gemisch von 20 ml 4%iger, wäßriger ÄDTA-Lösung und 10 ml 50%iger Na-Citratlösung zu, schüttelt bis zur Wiederauflösung etwaiger Niederschläge, extrahiert nach 5 min mit 10 ml n-Hexylalkohol (oder Isoamylalkohol) und überführt den alkoholischen Extrakt in ein 25 ml-Meßkölbchen. Hier verdünnt man mit Äthanol bis fast zur Marke, schüttelt mit 0,2 ml 2 m Salzsäure bis zur Klärung, ergänzt mit Äthanol bis zur Marke, filtriert in eine 4 cm-Küvette und mißt die Extinktion gegen einen Blindansatz bei 533 mμ. — Zur *Wieder-*

gewinnung des Reagenses werden die gesammelten n-Hexylalkoholextrakte unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit 10 n Natronlauge erwärmt und mit heißem Benzol extrahiert. Nach Abdampfen des Benzols erhält man ein wieder gebrauchsfertiges Reagens.

[1] Analyst **83**, 80—82 (1958). U.K.A.E.A., Res. Group, Woolwich (England). — [2] Smith, G. F., W. H. McCurdy jr. u. H. Diehl: Analyst **77**, 418 (1952); vgl. diese Z. **139**, 234 (1953). R. Fresenius

Eisen, Stahl. *Für die röntgenfluorescenzspektroskopische Untersuchung von legierten Stahlproben* wird von H. D. Burnham, J. Hower und L. C. Jones[1] ein Eichverfahren beschrieben, das — ausgehend von den Fluorescenzintensitäten der Reinkomponenten (untersucht werden Fe, Ni, Cr) und einiger Legierungen bekannten Gehaltes — die gegenseitige Beeinflussung der Partner weitgehend eliminiert, so daß auch Proben mit höheren Konzentrationen vierter und fünfter Partner untersucht werden können. Das Verfahren berücksichtigt auch den Einfluß unterschiedlicher Probengröße und -form. Verff. messen im einzelnen die reziproke Fluorescenzintensität der K_α-Linien von Fe, Cr, Ni in einer handelsüblichen Apparatur (North American Philips, Folienkollimator, spektrale Zerlegung an NaCl, 1. Ordnung) durch Bestimmung der Zählzeiten für 25600 Impulse. Für die Eichung werden polierte Proben benutzt, die durch eine Ta-Blende (0,3 mm) auf gleiche Öffnung abgedeckt werden ($2{,}1 \times 3{,}5$ cm²). Für die Analyse legierter Proben wird die Differenz der Zählzeit gegenüber derjenigen bei unlegierter Probe zur Berechnung der Konzentration benutzt, nachdem konzentrationsabhängige Korrekturglieder für den Einfluß der anderen beiden Partner angebracht sind. Die Koeffizienten dieser Glieder werden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus der Untersuchung von 17 Legierungen ermittelt und das erhaltene simultane Gleichungssystem aufgelöst. Hierbei werden jedoch nur normierte Konzentrationen erhalten, die lediglich den Bruchteil der drei analysierten Komponenten bezogen auf ihre Summe angegeben. Eine Verbesserung der Standardabweichung (auf 0,41—0,76%) kann dadurch erreicht werden, daß ein weiteres Korrekturglied S eingeführt wird, das die proportionale Änderung aller Zählzeiten infolge variierender Oberflächenbeschaffenheit berücksichtigt. Da auch eine Änderung der Probengröße selbst ebenfalls durch S erfaßt wird, kann bei der Analyse auf die Abdeckung mittels Tantalfolie ganz verzichtet werden, so daß auch Drähte, Späne usw. der quantitativen Analyse zugänglich sind. Der Korrekturfaktor S wird aus dem angeführten Simultangleichungssystem errechnet unter der Berücksichtigung der Gleichung $\sum C_i = 100\%$. Von den Wurzeln der erhaltenen kubischen Gleichung ist nur die größte physikalisch sinnvoll. Eine weitere Verbesserung konnte durch Beschränkung der Gültigkeit aller Koeffizienten auf ein geringeres, technologisch sinnvolles Konzentrationsintervall erzielt werden (Fe 50—100%, Cr und Ni je 0—50%). Die endgültigen Werte der Korrekturkoeffizienten, die in sechs Näherungsschritten auf Lochkarten-Rechenmaschinen ermittelt worden sind, sind tabelliert, ein graphisches Iterationsverfahren zur Konzentrationsermittlung ohne Kenntnis von S und ohne numerische Rechnung wird angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1827—1834 (1957). Shell Oil Co., Wood River, Ill. (USA). G. Bergmann

R. Bartel und A. Goldblatt[1] behandeln die *direkt registrierende spektrometrische Analyse von Gußeisenlegierungen.* Diese begegnet wegen der Einwirkung der metallurgischen Effekte des Kohlenstoffs auf die Emission besonderen Schwierigkeiten. Bei Verwendung von Entladungen des Feussner-Typs zeigen sich Unterschiede zwischen Eisen und Stahl in den Intensitätsdifferenzen und dem Verlauf der Eichkurven. Diese metallurgischen Effekte werden mit einer gleichgerich-

teten, kritisch gedämpften Multisource-Entladung weitgehend unterdrückt. Die Verff. erhalten mit folgenden Entladungsbedingungen einwandfreie Eichkurven für die Analyse von Gußeisenlegierungen: C = 12 μF, L = 50 μH, R = 5 Ω, 60 Entladungen/sec. Entladespannung 1000 V, obere Elektrode: Kokillengußscheiben 3,8 cm $\varnothing$, 1,3 cm dick, Elektrodenoberfläche: Körnung 100 geschliffen, untere Elektrode: konischer Graphitstab 120°, 3,5 cm, 10 sec Vorbrennen, 25 sec Belichten. Analysenlinien sind Mn 2933,2 von 0,4 bis 1,4% Si 2881,6 von 0,1 bis 3,0%, Ni 3414,7 von 0,1 bis 1%, Ni 2316,0 von 0,5 bis 3,5%, Cr 2677,0 von 0,1 bis 3,5% und Mo 3170,3 von 0,1 bis 5%. Als Bezugslinie wird für alle genannten Elemente die Fe-Linie 3205,4 verwendet.

[1] Spectrochim. Acta [London] **9**, 227—234 (1957). Spectro Service Lab., Chicago, Ill. (USA). J. VAN CALKER

R. BOULIN und E. JAUDON[1] untersuchen den *Einfluß der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs bei der Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl* durch Verbrennen. Aus dem Reaktionsgas werden die Schwefelverbindungen durch Silbervanadat absorbiert, Wasser wird in Anhydron aufgefangen und Kohlendioxyd durch Ascarit. Die Versuche werden mit nichtlegierten Stählen bei 1200—1400° C und einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 200—600 ml/min durchgeführt. Die besten Werte ergeben sich bei 1275° C und 400 ml O_2/min.

[1] Chim. analytique **39**, 463—466 (1957). IRSID, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich). G. DENK

Die spektrochemische Bestimmung von Blei in Stahl beschreiben L. C. FLICKINGER, E. W. POLLEY und F. A. GALLETTA[1]. Die Proben werden als Drehspäne in einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure gelöst und die Lösung unmittelbar in die Bohrung einer als Anode geschalteten Graphitelektrode pipettiert. Ihr gegenüber steht die obere konisch abgedrehte Graphitelektrode. Zur Anregung dient eine Multisource-Entladung mit 1000 V, 32 μF, 490 μHz, 30 Ω, Phase 90°. Analysenlinienpaar ist Fe 4017,15 Pb 4057,82 Å für den Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,50% Pb. Bei einer Probe von 0,27% Pb beträgt die Schwankungsbreite bei 46 Bestimmungen 4,78%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1778—1779 (1957). Campbell Works, Youngstown, Ohio (USA). J. VAN CALKER

S. ECKHARD[1] weist gegenüber H. KREMPL und F. BERTRAM[2] darauf hin, daß die Phosphorlinie 3175,14 Å *zur spektrochemischen Phosphorbestimmung in Stahl* ungeeignet ist. Die Linie wird in den benutzten Funkenentladungen nicht angeregt, da sie nach I. S. BOWEN und R. A. MILLIKAN[3] dem vierfach ionisierten Phosphorspektrum angehört. Mit dem benutzten Qu 24-Spektrograph von Zeiss bei einer Spaltbreite von 0,015 mm reicht außerdem das Auflösungsvermögen nicht aus, um die P V-Linie von einer Reihe von Störlinien (u. a. Eisen, Zinn und Kobalt) zu trennen, wodurch das Auftreten der Phosphorlinie hat vorgetäuscht werden können. In anhängenden Diskussionsbemerkungen bestätigt H. KREMPL die Versuche von S. ECKHARD und die Angabe, daß die betreffende Phosphorlinie dem vierfach ionisierten Spektrum angehört. H. KREMPL weist darauf hin, daß zur Phosphorbestimmung im Stahl die Linien P I 2149,11 und P I 2136,20 Å brauchbar sind, wenn ihre Intensität photoelektrisch gemessen wird. Die Linien werden auch mit einem Qu-24 noch von den benachbarten Kupferlinien getrennt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 89—94 (1958). Max-Planck-Inst. Eisenforschung, Düsseldorf. — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 303 (1956); vgl. diese Z. **155**, 231 (1957). — [3] Phys. Rev. **25**, 295 (1925). F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung von Kobalt und Cadmium in Nickel hoher Reinheit verwenden S. Je. Kreimer, N. V. Tužilina, V. A. Golovina und R. A. Tjabina[1] die von V. P. Živopiscev[2] angegebene Reaktion mit Diantipyrylmethan. Kobalt gibt mit dem Reagens und Ammoniumrhodanid einen hellblauen Niederschlag der Zusammensetzung $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2\,[Co(SCN)_4]$, leicht löslich in Ammoniak. Aus diesem Niederschlag wird das Kobalt mit Nitroso-R-Salz colorimetrisch bestimmt. Das Cadmium wird nach Fällung mit dem Reagens in Gegenwart von Br^- oder J^- polarographisch bestimmt. — *Ausführung. Kobaltbestimmung.* Die Nickeleinwaage, je nach Co-Gehalt 1—5 g, wird in Salpetersäure (3:2) gelöst, die Lösung wird mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) bis zum Erscheinen weißer Nebel eingedampft. Man verdünnt mit 100—150 ml Wasser und gibt nach dem Abkühlen 10 ml Schwefelsäure (1:1), 15 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung und 25 ml 2%ige Diantipyrylmethanlösung in 0,5 n Salzsäure zu. Nach etwa einer Stunde filtriert man ab und wäscht mit 1%iger kalter Ammoniumrhodanidlösung bis zum vollständigen Verschwinden der Nickelreaktion im Waschwasser aus. Das Filter mit dem Niederschlag gibt man zurück und kocht mit Schwefel-Salpetersäure bis zur Zerstörung der organischen Substanzen, verdampft zur Trockne und löst die Sulfate in wenig Wasser. In einem aliquoten Teil wird dann wie üblich mit Nitroso-R-Salz colorimetriert. — *Bestimmung von Cadmium*: 10 g metallisches Nickel oder Nickeloxyd werden in 80 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, zur Trockne eingedampft, mit 50 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis zur vollständigen Entfernung der Säure erhitzt. Die Sulfate werden in 200 ml 1 n Schwefelsäure gelöst. Dazu gibt man 2 g Diantipyrylmethan, erhitzt bis zur Lösung und fügt zu der heißen Lösung 40 ml heiße 10%ige Kaliumbromidlösung (bei Cd-Gehalten über 0,002%). Die Lösung läßt man über Nacht an einem warmen Ort stehen, filtriert dann durch ein Blaubandfilter und wäscht mit einer Waschflüssigkeit, die im Liter Wasser 15 ml konz. Schwefelsäure, 5 g Diantipyrylmethan und 15 g Kaliumbromid enthält. Den Niederschlag und das Filter bringt man in das Becherglas zurück und zerstört die organischen Substanzen wie oben. Die Lösung dampft man zur Trockne ein, löst die Salze in Wasser und füllt je nach Cd-Gehalt in Meßkolben verschiedenen Inhalts auf. Die polarographische Bestimmung erfolgt in einer Grundlösung aus 1 n Ammoniak und 1 n Ammoniumchlorid mit Zusatz von Natriumsulfit und Tischlerleim. Bei Cadmiumgehalten von 0,0001—0,002% werden anstelle des Kaliumbromids bei der Fällung 40 ml 10%iger Kaliumjodidlösung verwendet. Den Niederschlag behandelt man weiter wie oben beschrieben bis zur Zerstörung der organischen Substanzen. Danach dampft man zur Trockne ein, löst in 150 ml 1 n Schwefelsäure und fällt das Kupfer mit einer kleinen Menge von Natriumthiosulfatlösung. Man kocht zur Koagulation des Niederschlages auf, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser und fällt im Filtrat das Cadmium von neuem aus.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 262—264 (1958) [Russisch]. Kombinat „Severonikel". — [2] Vgl. diese Z. **134**, 118 (1951/52); **139**, 127 (1953). H. Nieswand

Zur papierelektrophoretischen Trennung und zur quantitativen Bestimmung Seltener Erden in Monazitsand verwendet M. Maki[1] folgende *Methode:* Das Papier wird mit Pufferlösung gesättigt, die 0,05 m ist an Citronensäure und Natriumchlorid und die mit Ammoniak auf p_H 2,65 oder 2,95 eingestellt ist. Die Probe aus dem in üblicher Weise chemisch vorbehandelten Monazitsand wird dann aufgegeben und 4—6 Std bei 400 V für 38 cm Streifenlänge elektrolysiert, Th, Y, Pr, Nd, Ce und La werden auf diese Weise getrennt. Die Zonen werden ausgeschnitten (Färbung mit 0,16%iger alkoholischer Oxinlösung), mit verdünnter Salpetersäure eluiert und mit 0,001 m ÄDTA-Lösung und Eriochromschwarz T titriert. Der ÄDTA-Verbrauch

ist dem Zoneninhalt proportional (Eichkurven). Die Gehalte (Y + Pr + Nd) und (Ce + La) stehen im Molarverhältnis 40:60 (± 3%).

[1] Jap. Analyst **6**, 779—782 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Japan Women's Univ. K. CRUSE

Spektralanalyse von Silicatgesteinen. K. LOUNAMAA[1] berichtet über *chemische Konzentrierung und spektrographische Bestimmung einiger Spurenelemente in Silicatgestein.* Bei dem in der Arbeit im einzelnen angegebenen chemischen Arbeitsgang werden die Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sn und Zn aus dem Analysenmaterial durch Extraktion mit Dithizon und Diäthyldithiocarbaminat zehnfach angereichert, mit Graphitpulver 1 : 1 vermischt, und mit einem Gleichstrom-Abreißbogen bei 4,5 A auf Graphitelektroden angeregt. Indium bzw. Chrom dienen als Bezugselemente mit folgenden Analysenlinienpaaren: Ag 3280/In 3039 von 5—6%, Cu 3273/In 3039 von 10—15%, Pb 2833/In 3039 von 5—7%, Sn 3175/In 3039 von 4—6%, Zn 3345/In 3039 von 8—11%, Co 3044/Cr 3017 von 4—5%, Ni 3050/Cr 3017 von 4—5%.

[1] Suomen Kemistilehti, Ser. B, **30**, 232—240 (1957). Boliden Mining Co. Skelleftehamn (Schweden). J. VAN CALKER

B. J. RUSHTON und G. D. NICHOLLS[1] liefern *ein spektrographisches Schema für die Bestimmung von Al, Ti, Fe, Ca, Mg und Mn in Silicaten.* In eingehenden Versuchen ist die Verdampfbarkeit der genannten Elemente im Lichtbogen untersucht und mit der anderer, gegebenenfalls als Bezugselemente geeigneter Elemente verglichen worden. Aus dem graphisch wiedergegebenen zeitlichen Verlauf der Intensitätsverhältnisse zeigt sich deutlich, daß Sr als Bezugselement mit Ca, Mn, Fe und Mg gut in der Verdampfbarkeit übereinstimmt, während für Al und Ti sich Y besser eignet. Für die stärker verdampfenden Elemente dient Sr I 2931,8 als Bezugslinie und zwar gekoppelt mit folgenden Analysenlinien: Ca I 3158,9 und Ca II 3179,3, Mn I 2801,1, Fe I 2929,0 und Fe I 2947,9, Mg I 2779,8 und Mg II 2795,5. Für die weniger verdampfenden Elemente wird die Brauchbarkeit der Linienpaare Al I 2652,5/Y I 2948,4 und Ti II 3088,0/Y II 3086,9 gezeigt. Die relativen Abweichungen der Bestimmungen liegen bei etwa ± 3,5%.

[1] Spectrochim. Acta [London] **9**, 287—296 (1957). Dep. Geol., Univ. Manchester (England). J. VAN CALKER

D. M. SHAW[1] berichtet *über einige Gesichtspunkte zur Bestimmung von Barium in Silicatgestein.* Die Arbeit ist dadurch bemerkenswert, daß über einen neuen Einfluß der Zusammensetzung des Analysenmaterials auf die Intensitätsverhältnisse der Linien der beteiligten Elemente berichtet wird. Verf. benutzt La als Bezugselement und stellt fest, daß die La-Intensität bei gleicher Konzentration in Schiefer wesentlich größer ist, als in synthetisierten Standardproben. Der Effekt kann durch Zugabe von Fe_2O_3 im wesentlichen behoben werden. Für die Aufnahmen dient ein Jarrell-Ash-Gitterspektrograph mit einer Dispersion von 5,2 A/mm. 10 mg der Probe werden in die Elektrodenbohrung gebracht und im Gleichstrombogen bei 8 A 70—90 sec bis zur vollständigen Verdampfung belichtet. Folgende Linien werden für die konventionelle Auswertung benutzt: Ba 4934, La 4921 und Fe 4920. Die Genauigkeit der Bestimmungen wird zu ± 20% des absoluten Ba-Gehaltes angegeben.

[1] Spectrochim. Acta [London] **10**, 125—127 (1957). Dep. Geol., McMaster Univ. Hamilton, Ontario (Kanada). J. VAN CALKER

Über eine Simultanbestimmung von Kohlendioxyd und Wasser in Mineralien und Gesteinen berichtet J. P. RILEY[1]. Die zu untersuchenden Proben werden im Stickstoffstrom auf 1100—1200° C erhitzt und das entweichende Kohlendioxyd

sowie das Wasser absorbiert und gravimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* 0,5—1,5 g Substanz werden in ein Al_2O_3-Schiffchen eingewogen und bei Anwesenheit von Schwefel oder Fluoriden mit einer dünnen Schicht von frisch geglühtem Magnesiumoxyd bedeckt. Der Ofen wird auf 1100—1200° C aufgeheizt. Hinter dem Ofen ist zur Zerstörung von Stickoxyden ein Quarzrohr mit Kupferdrähten und Silber-Bimsstein geschaltet. Die entweichenden Gase passieren bei der Untersuchung von Proben mit mehr als 0,5% Schwefel ein Absorptionsgefäß, das mit einer an Chromsäure gesättigten 85%igen Phosphorsäure gefüllt ist. Das Wasser wird mit Magnesiumperchlorat, Kohlendioxyd mit Natronasbest absorbiert. Die Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoffs beträgt 3 l/Std. Nach 30 min ist die Zersetzung beendet und nach 5 min werden die Gefäße ausgewogen. Vor und nach jeder Bestimmung muß eine Blindprobe angesetzt werden. Beleganalysen zeigen, daß die Methode sehr genaue Ergebnisse liefert. — Das Original enthält ausführliche apparative Einzelheiten.

[1] Analyst **83**, 42—49 (1958). Univ. Liverpool (England). H. Zimmer

Die Bestimmung von Schwefel in Thiosulfaten, Sulfiten, Rhodaniden und sulfidischen Erzen durch Reduktion zu H_2S mit $SnCl_2$ in konz. Phosphorsäure beschreiben T. Kiba, I. Akaza und N. Sugishita[1]. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Zinkacetatlösung aufgefangen und jodometrisch titriert. Das gleiche Verfahren wurde von den Autoren auch schon für andere anorganische und organische Schwefelverbindungen angewandt[2]. — *Ausführung.* Die Probe mit höchstens 20 mg S versetzt man mit 0,5 ml gesättigter Barytlösung, dampft zur Trockne ein, fügt 10 ml der Zinn-Phosphorsäurelösung (siehe unten) hinzu und erhitzt unter Durchleiten von CO_2 bis weiße Nebel entweichen. Der Schwefelwasserstoff wird in zwei Waschflaschen, die mit 40 bzw. 20 ml 4 oder 8%iger Zinkacetatlösung gefüllt sind, aufgefangen. Nach Beendigung gibt man zur Zinkacetatlösung 20 ml 0,02 n Jodlösung und titriert den Überschuß mit 0,02 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Die Bestimmung kann in 30—40 min durchgeführt werden. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Thiosulfate, Rhodanide und Sulfite oxydiert man besser vorher mit 2—3 Tropfen gesättigten Bromwassers zu Sulfat, welches mit 0,5 ml gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung ausgefällt wird. Dann dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein und verfährt weiter, wie vorher beschrieben. — Zur Darstellung des *Zinn-Phosphorsäurereagenses* entwässert man 400 g Phosphorsäurelösung (D 1,7) bei 300° C, gibt 250 g davon zu 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und erhitzt 1 Std auf 300° C.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 972—975 (1957). Univ. Kanazawa (Japan). — [2] Kiba, T. u. Mitarb.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 641 (1955); **30**, 44, 482 (1957); vgl. diese Z. **154**, 152 (1957); **159**, 142 (1957/58); Ohashi, S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 645 (1955); vgl. diese Z. **154**, 370 (1957). G. Denk

Komplexometrische Titrationen in der Erzanalyse. H. Gundlach[1] behandelt die Grundlagen der ÄDTA-Titration und gibt als Beispiele der Verwendung von ÄDTA zur Analyse von Erzen und Gesteinen Vorschriften für die Bestimmung von *CaO und MgO in Kalken und Dolomiten*, auch mit Erzanteilen, von *Zn*, *Pb und Cd in Zinkblenden*, von *Pb in Bleiglanz* und *Cu und Zn in Kupfererzen*. Die bekannten Verfahren sind vereinfacht, so daß sie in erster Linie für Feldlaboratorien und Laboratorien mit einfacher Einrichtung in Frage kommen.

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **10**, 177—182 (1957), Lagerstätten-Forschungsstelle der GDMB, Clausthal-Zellerfeld. Margot Zimmermann

Bestimmung von Molybdän in Wolframerzen, Ferrowolfram und Rohwolframsäure. Nach C. Wintersteiн[1] wird das Molybdän durch Kaliumthiocyanat und

ein Reduktionsmittel (z. B. Zinn(II)-chlorid) in eine rotgefärbte Verbindung überführt, die mit Butylacetat extrahiert und dann photometriert wird. Wolfram wird mit Natriumfluorid in Lösung gehalten. — *Arbeitsweise.* 50 ml der Probelösung mit nicht mehr als 0,5 mg MoO_3 versetzt man mit 30 ml Natriumfluoridlösung (20 g NaF werden in 400 ml Wasser unter Zusatz von wenigen Millilitern 20%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach Filtrieren auf 500 ml aufgefüllt), neutralisiert tropfenweise mit Schwefelsäure (1 + 1), gibt noch 10 ml Schwefelsäure (1 + 1) zu und rührt gut durch. Nach dem Abkühlen auf 12—15° C schüttelt man im Scheidetrichter mit 10 ml 10%iger Kaliumthiocyanatlösung, 3 ml Zinn(II)-chloridlösung [(I) 10 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 30 ml Salzsäure (D 1,19) zu 100 ml aufgefüllt] und 20 ml 85%igem n-Butylacetat 30—40 sec kräftig durch. Man wiederholt die Extraktion mit 10 ml Butylacetat und 1—2 ml Zinnchloridlösung, dann mit 10 ml Butylacetat und 0,5—1 ml Zinnchloridlösung und noch solange mit je 10 ml Butylacetat, bis die organische Schicht farblos bleibt. Die Auszüge werden im 50 ml-Meßkolben gesammelt und mit Butylacetat aufgefüllt. (Wird öfter als 4 mal extrahiert, so sammelt man die weiteren Auszüge in einem zweiten Meßkolben und mißt beide Lösungen für sich.) Die photometrische Messung wird mit Filter Hg 436 ausgeführt. Das Extinktionsmaximum liegt bei 470 mμ. Die Werte können ohne Vergrößerung des Fehlers auch einer für wolframfreie Molybdänlösungen aufgestellten Eichkurve entnommen werden. — Für 0,1—0,75 mg MoO_3 neben 160 mg WO_3 sind im Original die Beleganalysen gegeben.

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **10**, 549—551 (1957). Margot Zimmermann

Die colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Gesteinen, Mineralen und Legierungen beschreiben I. S. Mustafin und L. O. Matvejev[1]. Beryllium gibt mit *Chromoxan-Reinblau BLD (Alberon, Chromazurol S, Solochrombrillantblau B)*[2] (Dichlor-sulfo-dimethyl-oxy-fuchson-dicarbonsäure)[3] einen violetten Farblack[4]. Es wird bei p_H 4,4—4,6 gearbeitet, störende Ionen (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} usw.) werden mit ÄDTA maskiert; bei p_H-Werten $> 4{,}8$ bildet Be^{2+} auch mit ÄDTA einen farbigen Komplex. Das Absorptionsmaximum des Farblacks liegt bei 570 mμ. Es werden noch 0,1 μg Be im Milliliter Lösung erfaßt. Bei den quantitativen Analysen betragen die Fehler etwa 2% relativ bei Be-Gehalten von 1—2%. — *Analysengang für Bronzen.* Man löst 0,1 g der Bronze in 5—10 ml Salpetersäure (1:1), engt auf dem Wasserbad ein, versetzt mit 2—3 ml Salzsäure (1:1) und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit 1:100 verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit dieser Säure im 200 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur Analyse nimmt man 0,5 ml ab, gibt dazu 8,0 ml Puffergemisch p_H 4,4—4,8 nach A. K. Babko[5], 0,5 ml 5%ige ÄDTA-Lösung und 1 ml 0,1%ige wäßrige Alberonlösung. Innerhalb von 5—10 min wird bei 570 mμ (Orangefilter) gemessen. — *Für die Analyse von Beryll* werden zwei Varianten angegeben: 1. Man erhitzt 0,1 g des feingepulverten Berylls in einer Platinschale auf dem Sandbad mit 2,5—3 g Kaliumbifluorid, glüht dann vorsichtig erst bei 500° C, anschließend bei 700—800° C im Muffelofen, bis eine klare Schmelze entsteht. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit 5—10 ml Schwefelsäure (1:1) zuerst auf dem Wasserbad, anschließend auf dem Sandbad erhitzt, ohne daß die Masse fest werden soll. Dann erhitzt man im Muffelofen weiter auf 450—500° C, bis man eine klare Schmelze erhält. Den Schmelzkuchen löst man in 0,01 n Salzsäure, füllt mit dieser Säure in einem Meßkolben auf 200 ml auf und filtriert. Zur abgenommenen Lösung (je nach BeO-Gehalt 0,3—3 ml) gibt man Pufferlösung ($p_H \sim 4{,}5$), 0,5 ml ÄDTA-Lösung und 1 ml Alberonlösung und verfährt weiter wie bei der Bronzeanalyse. Wenn sich die Lösung beim Zugeben von Pufferlösung trübt oder ein Niederschlag ausfällt, gibt man 0,5 ml 1%ige Gummiarabicum- oder Kirschgummilösung dazu. Dann wird colorimetriert wie oben. —

2. Die Einwaage von 0,3—0,5 g des Gemisches aus 1 Teil Beryll und 9 Teilen Granit wird mit der 8—10fachen Menge Soda-Pottasche bei 8—900° C aufgeschlossen, der Schmelzkuchen mit 1:1 verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird unter schwachem Erwärmen in 0,01 n HCl gelöst. Die Weiterbehandlung erfolgt wie unter 1.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 259—262 (1958) [Russisch]. N. G. Černyševskij-Univ. Saratov. — [2] Theis, M.: diese Z. **144**, 106, 192, 275 (1955); A. Musil u. M. Theis: diese Z. **144**, 351, 427 (1955); Wood, J. H.: Mikrochim. Acta **1955**, 11; vgl. diese Z. **150**, 219 (1956); Sommer, L., u. Z. Kolařík: Chem. Listy **50**, 1445 (1956); vgl. diese Z. **156**, 306 (1957). — [3] Formelbild der Verbindung, vgl. diese Z. **150**, 219 (1956). — [4] Die Verff. schlagen für den Farbstoff den Namen „*Alberon*" vor, da er zur Al- und Be-Bestimmung Verwendung findet. Siehe auch F. R. Šejanova, u. V. P. Malenskaja: Zavodskaja Laborat. **23**, 907 (1957); vgl. diese Z. **165**, 54 (1958). — [5] Babko, A. K.: Physikalisch-chemische Analyse von Komplexverbindungen und -lösungen, Akad. d. Wiss. UdSSR, Kiev, S. 97 (1955). K. Hertzog

Über die Anwendung der IR-Spektroskopie auf die Bestimmung der Mineralbestandteile in Schlacken und feuerfesten Systemen berichtet W. Pepperhoff[1]. Von den *Aluminiumsilicaten* sind *Cyanit*, *Andalusit*, *Sillimanit* und *Mullit* untersucht worden. Cyanit, Andalusit, Sillimanit weisen scharfe Banden auf. Mullit dagegen zeigt ein verwaschenes Spektrum. Cyanit und Andalusit können auf Grund der Andalusit-Banden bei 9,15 und 12,9 μ einwandfrei IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die nahe verwandten Strukturen des Sillimanits und Mullits lassen sich IR-spektroskopisch viel besser unterscheiden als röntgenographisch. Von den unter anderem in Hochofenschlacken vorkommenden *Kalk-Tonerde-Silicaten* wurden die Spektren von *Anorthit* ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) und *Gehlenit* ($2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) gemessen. Die Spektren zeigen charakteristische Unterschiede. Die *Calciumorthophosphate* ergeben je nach Basizität ein sehr unterschiedliches spektrales Verhalten. Die breiten Banden des *einbasischen Phosphates* ($CaO \cdot P_2O_5$) werden vom Verf. der glasigen Struktur zugeschrieben; das *Tricalciumphosphat* ($3\,CaO \cdot P_2O_5$) hat nur eine breite Bande bei etwa 9,5 μ; dieselbe Bande zeigt beim *Tetracalciumphosphat* ($4\,CaO \cdot P_2O_5$) eine Aufteilung in zwei Banden. Synthetische und in der Thomasschlacke auftretende Tetracalciumphosphatkristalle zeigen ein befriedigend übereinstimmendes Spektrum. Die geringen Abweichungen werden den Verunreinigungen an Eisen (3%) und Mangan (1%) zugeschrieben. Von den *Apatiten* wurden *Hydroxylapatit* (aus Thomasschlacke und synthetisches), *Fluorapatit* (natürliches und synthetisches), *Chlorapatit* und *Bleiapatit* untersucht. Außer Bleiapatit zeigen alle dasselbe Spektrum; dieser Unterschied ist der großen Masse der Bleiionen zuzuschreiben. Im langwelligen IR-Gebiet (17,5 und 17,75 μ) können allerdings Fluor- und Hydroxylapatit unterschieden und nebeneinander bestimmt werden[2]. Verschiedene untersuchte *Silicocarnotite* (Thomasschlacke), haben ein einheitliches Absorptionsspektrum. Das Spektrum der bei hohen Temperaturen beständigen R-Phase unterscheidet sich von dem der S-Phase durch das Fehlen der Bande bei 9,85 μ und durch eine Verschiebung der geringsten Absorption bei 10,3 μ zu kürzeren Wellenlängen. — Die Arbeit enthält eine allgemeine Betrachtung über die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie bei anorganischen Stoffen, die KBr-Preßtechnik und Ausblicke auf eine quantitative Auswertung der Ergebnisse. Die Spektren der untersuchten Verbindungen wurden von 6—14 μ aufgenommen.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 153—158 (1958). Forsch. Inst. Mannesmann-AG, Duisburg. — [2] Fischer, R. B., u. Ch. E. Ring: Analyt. Chemistry **29**, 431 (1957); vgl. diese Z. **159**, 158 (1957/58). H. Specker

Über die Bestimmung von freiem Kalk in gebranntem Kalk und in Silicatprodukten (Zementen usw.) durch Extraktion mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln berichten M. R. Verma, V. M. Bhuchar, K. J. Therattil und S. S. Sharma[1]. Als Lösungsmittel werden Glycerin, Äthylenglykol und Phenol verwendet, die Calciumbestimmung wird maßanalytisch durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Zur Extraktion mit Glycerin wird der frisch gebrannte Kalk (50—200 mg) in einen Erlenmeyer-Schliffkolben übergeführt, der 10 ml wasserfreies Glycerin enthält. Man fügt noch 40 ml Glycerin hinzu, verstopft den Kolben, läßt das Gemisch über Nacht stehen und erhitzt anschließend 6—9 Std auf kochendem Wasserbad, bis eine klare Lösung erhalten wird (größere Kalkstückchen werden mit einem Glasstab zerstoßen). Um zu verhindern, daß Luftfeuchtigkeit in den Kolben eindringt, wird ein Kühler mit angeschlossenem Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Die erhaltene Lösung wird abgekühlt und in einem Meßkolben (250 oder 500 ml) mit neutralisiertem Äthanol zur Marke aufgefüllt (der Alkohol soll über Kalk destilliert und mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet werden). — Extraktion mit Äthylenglykol bzw. Phenol. Die frisch gebrannte Kalkprobe wird in einen Erlenmeyer-Kolben eingebracht, der etwa 10 ml wasserfreies Äthylenglykol bzw. 10 ml eines Gemisches aus Phenol und Äthanol (1 : 1) enthält. Man gibt noch 40 ml Äthylenglykol bzw. Phenol-Äthanol-Gemisch zu, erhitzt 30—60 min auf kochendem Wasserbad, kühlt ab und füllt im Meßkolben mit neutralisiertem Äthylalkohol zur Marke auf. — Zur Calciumtitration werden aliquote Teile der erhaltenen Extrakte mit Äthanol verdünnt und mit 0,05 n äthanolischer Salzsäure titriert. Der Titrationsendpunkt wird entweder potentiometrisch oder durch visuelle Indication ermittelt. Als Indicatoren werden 0,1%ige wäßrige Lösungen von Alizarin S (für Glycerin- und Äthylenglykolextrakte) oder Bromkresolgrün (für Äthylenglykolextrakte) bzw. ein Indicatorgemisch der 0,1%igen Lösungen von Methylrot und Methylenblau (für Phenolextrakte) verwendet. Bei der Titration von Äthylenglykolextrakten nach der Indicatormethode muß das Verhältnis Äthanol : Äthylenglykol in der Testlösung zwischen 2 : 1 und 4 : 1 liegen, um einen guten Farbumschlag zu erhalten. — Der CaO-Gehalt in den erhaltenen Extrakten kann auch komplexometrisch mit eingestellter ÄDTA-Lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator ohne Schwierigkeiten bestimmt werden. Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der einzelnen Methoden zeigt gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

[1] Analyst **83**, 160—168 (1958). Nat. Physic. Lab., New Delhi (Indien).

K. Machner

Die spektrochemische Bestimmung von Bor in Graphit, der wegen der Verwendung von hochgereinigtem Graphit als Moderatorsubstanz im Reaktorbau und wegen des hohen Absorptionsquerschnitts von Bor für thermische Neutronen besondere Bedeutung zukommt, behandelt E. Golling[1]. Bei den als Analysenmaterial anfallenden schon sehr reinen Graphitsorten mit Borgehalten unter 10^{-4}% ist ein Anreicherungsverfahren unerläßlich. Bei einfachem Verbrennen des Graphits werden die darin enthaltenen geringen Bormengen augenscheinlich thermisch mitgerissen. Verf. setzt deshalb zu 10 g pulverisiertem Graphit 5 ml gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung zu, so daß die beim Verbrennen (800° C) entstehende Asche von dem sich bildenden CaO bzw. $CaCO_3$ zurückgehalten wird. Zur Analyse wird 1 mg des Glührückstandes mit 10 mg borfreiem Kohlepulver verdünnt und in vorgeformten Graphitelektroden im Gleichstrombogen von 220 V, 9 Amp. angeregt. Analysenlinien sind B 2497 Å und 2498 Å. Als Bezugsintensität wird die des Untergrundes beiderseits der Linien verwendet. Mit Hilfe synthetisierter Standardproben wurden Eichkurven aufgenommen, die sehr gut durch Meßpunkte belegt sind. Die Auswertung erfolgt in üblicher Weise. Bei einer Reproduzierbarkeit des Verfahrens von ± 15% gibt der Verf. für die Analysengenauigkeit einen Fehlerfaktor von 2 ± 1 an.

F. W. J. Garton[2] behandelt auch *die spektrographische Bestimmung von Bor in Graphit.* Das pulverisierte Material wird zu Pastillen gepreßt, die mit Phenol-Formaldehydharz verfestigt werden. Die Anregung erfolgt im Gleichstromdauerbogen bei 7 A. Als Analysenlinie dient die B I-Linie 2497,73Å. Da sie bei kleiner Dispersion mit einer Eisenlinie koinzidiert, erweist sich bei Anwesenheit von Fe für die Aufnahmen ein großer Hilger-Littrow-Quarzspektrograph als zweckmäßig, während sonst auch ein Hilger „Medium-Quarz-Spektrograph" benutzt werden kann. Referenzlinie ist die Bandenlinie NO(γ) bei 2497,14. Sehr eingehend werden Fehlerquellen behandelt, die durch das unterschiedliche Verhalten von synthetisierten Standardproben und Analysenmaterial auftreten. Nach zahlreichen negativen Untersuchungen fand sich die Ursache in dem unterschiedlichen zeitlichen Verdampfungsverlauf, der auf die verschiedene Bindung von Bor in Analysen- und Standardproben zurückzuführen ist. Die Fehlerquelle wird umgangen durch Verwendung chemisch analysierter Originalgraphitproben an Stelle der synthetisierten Standards. Schließlich geht der Verf. noch auf ergänzende Versuche mit Hilfe der Kathodenstrahlmikrophotometrie ein.

[1] Nukleonik **1**, 21—22 (1958). Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen. — [2] Spectrochim. Acta [London] **9**, 297—306 (1957). U.K. Atomic Energy Authority, Res. Group Woolwich (England). J. van Calker

Zur Analyse eines Gemisches von metallischem Zinn, Zinn(II)-oxyd und Zinn-(IV)-oxyd beschreibt F. Gauzzi[1] ein Verfahren, das hauptsächlich dazu angewendet wird, um die Produkte der thermischen Zersetzung von Zinn(II)-oxyd zu untersuchen[2]. Die *Bestimmung des metallischen Zinns* erfolgt nach V. V. Vasil'ev und R. N. Novikov[3] durch Behandlung der Probe mit einer 5%igen wäßrigen Eisen(III)-sulfatlösung in CO_2-Atmosphäre bei Raumtemperatur. Die Behandlungsdauer schwankt zwischen 1 und 4 Std, je nachdem, ob es sich um ein mechanisches Gemisch mit Zinnspänen oder um ein durch thermische Zinn(II)-oxydzersetzung entstandenes Gemisch handelt. Man filtriert vom aus Zinn(II)- und Zinn(IV)-oxyd bestehenden Rückstand ab und titriert mit Permanganatlösung in Gegenwart von Phosphorsäure das entstandene Eisen(II). Zur *Trennung des Zinn(II)-oxyds vom Zinn(IV)-oxyd* läßt man auf den nach der Fe^{III}-Behandlung verbliebenen Niederschlag auf dem Wasserbad 1 Std lang ein Gemisch von wäßriger, 4%iger Oxalsäure- und 4%iger Ammoniumoxalatlösung einwirken. Der Rückstand [Zinn(IV)-oxyd] wird bei 950—1100° C geglüht und dann ausgewogen. Das Filtrat versetzt man je 100 ml mit 2—3 g Hydrazinsulfat und elektrolysiert an einer verkupferten Platinnetzkathode und Pt-Anode bei 60—70° C mit 0,7 A und 2—3,5 V. Das Flüssigkeitsvolumen darf nicht mehr als 200 ml betragen. Zur Abscheidung von 0,2 g Zinn genügen 7—8 Std. Der Hydrazinsulfatzusatz vermindert die Gasentwicklung an den Elektroden und verhindert die Alkalisierung infolge anodischer Oxydation des Oxalats. Das Gewicht des abgeschiedenen Zinns entspricht dem in der Probe vorhandenen Zinn(II)-oxyd. — Nach den mitgeteilten Beleganalysen gibt das Analysenverfahren in synthetisch hergestellten Gemischen von Sn, SnO und SnO_2 Werte, die um maximal 1% von den wahren Gehalten (27—43%) abweichen.

[1] Ann. Chimica **47**, 1316—1320 (1957). Inst. Metallurg. Metallograph., Univ. Rom (Italien). — [2] Spinedi, P., u. F. Gauzzi: Ann. Chimica **47**, 1305 (1957). — [3] Chem. Abstr. **49**, 2940 g (1955). H. Freytag

Zur Bestimmung kleiner Mengen Selen und Tellur in Stäuben der Bleiproduktion empfiehlt V. P. Gladyšev[1] die etwas abgeänderte Methode von A. Jílek, J. Vřešťál und J. Havíř[2]. — *Ausführung.* Man löst 5 g Staub in 75 ml Salpetersäure (1:1), dampft auf 15—20 ml ein, versetzt mit 25 ml konz. Schwefelsäure,

erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel, kühlt ab, versetzt mit 10 ml Wasser und wiederholt das Eindampfen. Nach Abkühlung verdünnt man mit 75 ml Wasser, gibt 10 ml konz. Salzsäure zu und filtriert vom Bleisulfat und unlöslichen Rückstand. Man wäscht 3—4 mal mit kleinen Mengen heißem Wasser, so daß man insgesamt etwa 200—250 ml Filtrat erhält. Dieses wird zum Sieden erhitzt und mit so viel 50%iger $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure versetzt, daß das Eisen reduziert wird und noch ein Überschuß von 2—3 ml zur Reduktion von Selen und Tellur verbleibt. Nach 2—3stündigem Stehen bei 70—80° C beläßt man noch 5—6 Std bei Zimmertemperatur, filtriert und wäscht den Niederschlag von Selen und Tellur 3 mal mit Salzsäure (1:10) und 3 mal mit wenig heißem Wasser. Man löst dann den Niederschlag in 5 ml Salzsäure (D 1,19) und 0,5 ml Salpetersäure (D 1,40) vom Filter, verdünnt die Lösung mit 10—15 ml Wasser, filtriert von den Filterresten ab und wäscht 3—4 mal mit wenig Wasser nach, so daß man insgesamt 40—50 ml Lösung erhält. Zur Abtrennung des Selens fällt man bei 60—70° C mit 30 ml heißer 10%iger Thioharnstofflösung in 2 n Salzsäure. Nach 10 min wird durch ein hartes Filter filtriert und 2—3 mal mit heißem Wasser gewaschen. Die Lösung des Tellur-Thioharnstoffkomplexes wird in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und visuell oder photometrisch mit einer gleichartig behandelten Standardlösung verglichen. Den Selenniederschlag löst man in 5 ml konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben und füllt auf. Zur Bestimmung versetzt man einen aliquoten Teil (10 ml) in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 ml 1%iger Gelatinelösung und 20 ml 10%iger Thioharnstofflösung in 2 n Salzsäure, füllt auf und mißt nach 10 min wie oben gegen eine Vergleichslösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 275—278 (1958) [Russisch]. Kasachische Univ. — [2] Chem. Zvesti **10**, 110 (1956); vgl. diese Z. **154**, 364 (1957). K. Hertzog

Über die schnelle Bestimmung von Nitrat und Nitrit in Fluorwasserstoffeisenbeize berichtet K. Mukaewaki[1]. In Gegenwart von Eisen, Chrom und Fluorwasserstoff wird Nitrat bei stark schwefelsaurer Reaktion in Kohlendioxydatmosphäre mit Eisen(II)-sulfat reduziert, dessen Überschuß mit Kaliumpermanganat titriert wird. Um die Glasgeräte vor Korrisoon zu schützen, setzt man Borsäure zu. 3—12% Nitrat lassen sich in 15 min mit ± 2% Fehler bestimmen. Nitrit titriert man bei schwach schwefelsaurer Reaktion direkt mit Permanganat, indem man nahe dem Endpunkt auf etwa 40° C erwärmt. Dazu benötigt man rund 3 min. Die untersuchte Beize enthielt 0,2—0,3% Nitrit.

[1] Jap. Analyst **6**, 775—779 (1957). [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd. E. Müller, Würzburg

Über einen neuen Aufschluß und die Analyse von technischem Chromoxyd berichten V. G. Ščerbakov und R. M. Vejcman[1]. Das Cr_2O_3 wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und genau bekannter Menge Kaliumdichromat in lösliche Form übergeführt, wobei sich vermutlich folgende Reaktionen abspielen: $2\ Cr_2O_3 + K_2Cr_2O_7 + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 6\ CrOSO_4 + K_2SO_4 + 7\ H_2O$ und $2\ CrOSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + {}^1/_2\ O_2 + H_2O$. Die Bestimmung erfolgt nach Oxydation in alkalischer Lösung durch Titration mit Mohrscher Salzlösung. Von dem Verbrauch ist der auf das zugesetzte $K_2Cr_2O_7$ entfallende Anteil abzuziehen. — *Analysengang.* 0,2 g der zu untersuchenden Substanz versetzt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit genauabgemessener (10 ml) 0,1 n Kaliumdichromatlösung und 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) und erhitzt unter ständigem Umrühren, bis die Lösung vollkommen klar ist und intensive weiße Nebel erscheinen. Nachdem man das Erhitzen noch etwa eine Minute fortgesetzt hat, läßt man abkühlen, verdünnt mit 50 ml Wasser und versetzt vorsichtig portionsweise mit 65—70 ml 24%iger Natronlauge. Dazu gibt man 40 ml

2,5%ige H_2O_2-Lösung und kocht 5 min auf. Nach Abkühlung gibt man 65—70 ml 27%ige Schwefelsäure, 5 ml Orthophosphorsäure (D 1,7) und 1 ml 0,1%ige Natriumdiphenylaminosulfonatlösung als Indicator dazu und titriert mit Mohrscher Salzlösung bis zum Umschlag von Violett nach Grün.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 280—281 (1958) [Russisch]. Allunions-wiss. Forsch.-Inst. f. Hartmetalle. H. Nieswand

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Kupfer in Nickelelektrolyten mit Nickeldiäthyldithiophosphat haben A. I. Busev, M. I. Ivanjutin und E. M. Fejgina[1] ausgearbeitet. Cu gibt mit dem Reagens einen orangegelben Komplex der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Cu$, der in Wasser schwerlöslich ist und mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Die Konzentration an Cu soll 2 mg/l nicht übersteigen. — *Arbeitsweise.* 5—10 ml klarer, vorher filtrierter Elektrolytlösung werden in einen 100 ml-Meßzylinder gebracht und mit etwa 50 ml Wasser verdünnt. Dazu gibt man 6 ml Tetrachlorkohlenstoff und 3 ml 0,001 m Nickeldiäthyldithiophosphatlösung. In einen zweiten Meßzylinder gibt man an Stelle der Probelösung die gleiche Menge Wasser, außerdem die gleichen Reagentien und titriert nach Zusatz von 1—2 ml 2 n Schwefelsäure mit einer Kupferlösung (0,02 mg Cu/ml) auf Farbgleichheit. Beide Proben werden jeweils 2—3 min durchgeschüttelt. Eine Bestimmung dauert 15—20 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 265—266 (1958) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau u. Zentral-Inst. f. Flugwesen. K. Hertzog

Ein γ-Absorptiometer für die Konzentrationsbestimmung von Schwermetallsalzen wird von D. H. Thurnau[1] beschrieben. Das einfache Gerät entspricht im prinzipiellen Aufbau völlig einem Colorimeter und gestattet die unmittelbare Untersuchung von Salzlösungen in Reagensgläsern. Die Standardabweichung wird in nach dem Durchmesser ausgesuchten (15%) Gläsern zu 0,05% gefunden (bei 50—100 g/l). Als monochromatische Strahlungsquelle (60 keV) wird $^{241}AmF_3$ (Halbwertszeit 470 Jahre) benutzt, das in einen bleiverkleideten Al-Zylinder eingebracht ist. Als Verschluß wird eine niedrigschmelzende Legierung (Bi, Pb, Cd) mit negativem Temperaturkoeffizienten benutzt. Die Strahlung tritt durch eine 0,4 mm starke Al-Folie aus (Durchlässigkeit 98%) und fällt nach Durchsetzen des Probenröhrchens auf einen Tl-aktivierten NaJ-Kristall (Harshaw 6H S39), dessen Scintillation durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (RCA 6655) beobachtet wird. Der Photostrom wird über ein RC-Glied integriert ($T = 0{,}5$ sec) und mit einem Potentiometerschreiber (Brown) gemessen. Ein Schaltschema zur Unterdrückung des Skalennullpunkts (bis zur 6fachen Skalenlänge) wird angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1772—1774 (1957). E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Aiken, S. C. (USA). G. Bergmann

Über die papierchromatographische Untersuchung an 50 verschiedenen, in Spaltprodukten vorhandenen anorganischen Salzen mit Mischungen von *Methylisobutylketon-Salpetersäure* berichtete A. S. Kertes[1]. Nur für Thorium, die Uranylgruppe, Zinn, Antimon, die Zirkonylgruppe, Rubidium, Caesium, Arsen, Jod, Wismut, Thallium, Kalium, Quecksilber und Gold wurden von Null verschiedene R_f-Werte erhalten. Die Versuche waren auf Mischungen des Ketons mit 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 und 10 m Salpetersäure (jeweils frisch hergestellt aus frisch bereiteter 10 m Säure) ausgedehnt. Die Verteilung der Säure zwischen Wasser und dem Keton sowie Ergebnisse über die Stabilität von Keton-Säuremischungen wurden mitgeteilt.

[1] J. Chromatography (Amsterdam) **1**, 62—66 (1958). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). D. Jentzsch

Zur amperometrischen Titration von Chlorionen in Kupfer- und Zinksulfatlösungen teilt O. A. Songina[1] mit, daß man gegenüber dem üblichen Verfahren[2] genauere und besser reproduzierbare Werte erhält, wenn man an die Platinelektrode eine Spannung von + 0,4 V (gegen die Quecksilberjodid-Vergleichselektrode) anlegt. Bei dieser Arbeitsweise stört der Luftsauerstoff auch bei der Bestimmung kleiner Chlormengen nicht, es ist auch nicht notwendig, die Arbeitstemperatur unter 5° C herabzusetzen[3], selbst bei 30—35° C ergeben sich genaue Resultate. Die Eichkurve ist von 0,1—35 mg Cl^-/20 ml Lösung (5—1750 mg Cl^-/l) eine Gerade, man kann auch noch kleinere Chlorionenkonzentrationen (~ 0,35 mg Cl^-/l) erfassen, ohne daß Acetonzusatz[2] notwendig wäre. Kupfer- oder Zinksulfat beeinträchtigen die Chloridbestimmung nicht. Die Titration wird unter Zusatz von 2—3 Tropfen 0,1%iger Gelatinelösung durchgeführt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 273—275 (1958) [Russisch]. Kasachische Univ. — [2] Laitinen, H. A., u. I. M. Kolthoff: J. physic. Chem. **45**, 1079 (1941); vgl. diese Z. **128**, 314, 317 (1948). — [3] Kolthoff, I. M., u. P. K. Kuroda: Analyt. Chemistry **23**, 1306 (1951); vgl. diese Z. **137**, 210 (1952/53). H. Nieswand

Die spektrochemische Bestimmung der Spuren von Verunreinigungen in kommerziellem Ammoniumchlorid behandeln K. W. Beyer und O. T. Aepli[1]. 25 g Probe werden mit 1%iger Phosphorsäure befeuchtet und bei 130° C getrocknet. Nach Abdampfen des NH_4Cl wird der Rückstand in Salpetersäure gelöst, eingedampft und in üblicher Weise auf Graphitelektroden im Wechselstrombogen bei 2300 V und 5 A angeregt. Zinkacetat dient als innerer Standard. Bei Mengen von etwa 1 ppm stimmen die Ergebnisse innerhalb ± 0,04 ppm überein.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1779—1780 (1957). Pennsalt Chem. Corp., Wyandotte, Mich. (USA). J. van Calker

Den Gehalt an aktivem Chlor in Hypochloritlösungen bestimmt S. S. Šraibman[1] thermochemisch auf Grund der exothermen Reaktion mit Thiosulfat. Die Bestimmung dauert nur 2—3 min. Man mischt in einem Dewargefäß 10 ml 10%iger Thiosulfatlösung mit 10 ml der zu untersuchenden Hypochloritlösung und liest die Temperatursteigerung an einem einfachen, von 0—100° C reichenden Thermometer ab. Der 1° C Temperatursteigerung entsprechende Temperaturkoeffizient wird mit Hypochloritlösungen von bekanntem Gehalt in Konzentrationsintervallen von 15—20 g aktivem Chlor/Liter ermittelt. Beleganalysen zeigen die befriedigende Übereinstimmung der thermochemisch und jodometrisch gefundenen Werte bei Lösungen mit Gehalten von 66—80 g aktivem Chlor/Liter.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 918—919 (1957) [Russisch]. Allunions-wiss. Forsch.-Inst. f. Reagentien. W. Böhm

Bodenuntersuchung. *Bestimmung der Bodenfeuchte aus der Messung der Wärmeleitfähigkeit.* K. Bollmeyer[1] entwickelte einen Meßkörper (Heiz- und Meßelement mit Ummantelung), welcher in den Boden gebracht nach einer gewissen Angleichszeit den Feuchtigkeitsgrad des Bodens annimmt. Da sich mit dem Feuchtigkeitsgrad die Wärmeleitzahl, die Wärmekapazität und die Temperaturleitzahl ändern, kann durch Messung dieser Werte in dem Meßkörper die Bodenfeuchte bestimmt werden. Das Verfahren ist unabhängig vom Salzgehalt der Bodenlösung. Durch Ummantelung des Meßkörpers mit einem Sand-Zement-Asbestgemisch ist eine Anpassung an die Porositätsverhältnisse verschiedener Böden möglich. Der Meßbereich erstreckt sich vom Welkepunkt bis zur Feldkapazität. Für jede. Bodenart ist jedoch eine gesonderte Eichkurve aufzunehmen.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **80**, 245—253 (1958). Inst. Bodenbearbeitung, Braunschweig-Völkenrode und T. H. Braunschweig W. Grütz

Für die Bestimmung von Nitrat und Gesamtstickstoff in Böden wenden H. Blachère und P. Ferry[1] das Verfahren der Mikrodiffusion an, welches von ihnen bereits für die Bestimmung von Ammoniakstickstoff beschrieben worden ist[2]. Zur Erfassung des Gesamtstickstoffs wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen; die Nitrate werden mit Calciumchloridlösung extrahiert. Aus dieser Lösung wird nach Reduktion mit Devarda-Legierung das Ammoniak mit K_2CO_3 frei gemacht. Es diffundiert auf einen Glasstab, der mit Schwefelsäure befeuchtet ist und der durch die Polyäthylenkappe der Diffusionsflasche führt. Das Ammoniak wird dann colorimetrisch nach B. Lubochinsky und J.-P. Zalta[3] bestimmt. — *Ausführung. 1. Nitratstickstoff.* Die Bodenprobe schüttelt man $^1/_2$ Std mit der fünffachen Menge ihres Gewichts an 2 n Calciumchloridlösung, gibt zu 1 ml dieser Lösung im Diffusionsgefäß (eine Flasche von etwa 80 mm Höhe und 25 mm Durchmesser) 15 mg Devardasche Legierung und 0,5 ml gesättigte K_2CO_3-Lösung, verschließt das Gefäß, nachdem das untere Ende des Glasstabs in 1 n Schwefelsäure getaucht worden ist und läßt über Nacht stehen. Die Flüssigkeit am Glasstab spült man dann in einen 20 ml-Meßkolben und gibt nacheinander unter jedesmaligem Umschütteln 2 ml Natriumphenolatlösung (5 g Phenol + 2,5 g NaOH in 100 ml), 2 ml 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung, 2 ml Kaliumnitroprussiatlösung (1%ige Lösung vor dem Gebrauch auf $^1/_{2000}$ verdünnt) und 0,5 ml NaOCl-Lösung („4° chlorométrique") hinzu. Man füllt zur Marke auf, läßt 30 min im Dunkeln stehen und mißt dann die Extinktion bei 620 mμ. Mit 2 ml der $CaCl_2$-Lösung wird in gleicher Weise ein Blindwert ermittelt. — *2. Gesamtstickstoff.* Zu 2 g der Bodenprobe gibt man 10 ml Schwefelsäure, einige Kristalle von K_2SO_4 und $CuSO_4$ und erhitzt, sobald sich die Mischung entfärbt hat, noch $^1/_2$ Std. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 200 ml, versetzt 1—5 ml davon in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Wasser, neutralisiert mit 0,5 n Natronlauge, fügt unter Umschütteln 5 ml Natriumphenolatlösung, 5 ml Na_2HPO_4-Lösung, 5 ml Kaliumnitroprussiatlösung und 1,25 ml NaOCl-Lösung hinzu und verfährt weiter wie oben beschrieben.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, 8, 495–498 (1957). Station centrale d'Agronomie, Versailles (Frankreich). — [2] Ferry, P., u. H. Blachère: Ann. agronom. **1957**, vgl. diese Z. **162**, 456 (1958). — [3] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1363 (1954); vgl. diese Z. **147**, 152 (1955). G. Denk

Über die volumetrische Mikrobestimmung von verschieden gebundenem Stickstoff, ferner von Chlor und Kupfer in Boden- und Pflanzenproben, haben A. Bouat und J. Dulac[1] Untersuchungen angestellt. Die Bestimmung von Stickstoff und Chlor wird nach dem üblichen Aufschluß in der Mikrodiffusionskapsel von Conway durchgeführt. — Bei der Ermittlung des *Ammoniakstickstoffs* wird in den äußeren konzentrischen Teil der Zelle die Probelösung, meist 1 ml, gegeben, in den inneren Teil kommt 1 ml 0,014 n Salzsäure. Dann wird die Probelösung mit 1 ml gesättigter K_2CO_3-Lösung versetzt und die Kapsel sofort verschlossen. Der Deckel wird mit Silicon oder einem anderen Fett gut gedichtet. Zur rascheren Reaktion kann die Kapsel drehend bewegt werden. Für Serienanalysen wird eine Apparatur verwendet, auf der gleichzeitig 10 Kapseln bewegt werden können. Nach 1 Std wird mit etwa 0,014 n $Ba(OH)_2$-Lösung zurücktitriert. Verff. verwenden dazu eine ausführlich beschriebene, horizontale Bürette. Als Indicator dient eine Mischung aus 220 ml 0,1%iger Methylrotlösung und 50 ml 0,1%iger Methylenblaulösung. 50—100 μg N können erfaßt werden. — Bei der Bestimmung von *Nitratstickstoff* werden in den äußeren Teil der Conway-Kapsel 50 mg Dewardasche Legierung gegeben. Dann wird weiter verfahren wie oben beschrieben. Mit der Legierung wird ein Blindwert ermittelt. — *Der als Harnstoff gebundene Stickstoff* wird in Ammoniakstickstoff übergeführt und dann erfaßt; um den *Gesamtstickstoff* zu erhalten wird ein Kjeldahl-Aufschluß durchgeführt und dann ebenfalls die Mikrodiffusion angewandt. —

Chlor wird durch Einwirkung von $KMnO_4$ und Schwefelsäure frei gemacht und in KJ-Lösung aufgefangen. Die Reaktion wird ebenfalls in der Conway-Kapsel durchgeführt. In den inneren Teil wird 1 ml 20%ige KJ-Lösung, in den äußeren Teil werden 200 mg $KMnO_4$, 1 ml Probelösung und 1 ml 30%ige Schwefelsäure gegeben. Die Kapsel wird sofort verschlossen und 1—1,5 Std bewegt. Dann wird das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert. Die Werte müssen mit dem empirischen Faktor 1,03 multipliziert werden, um den Dampfdruck des Jods zu berücksichtigen. — Man kann auch in den inneren Teil der Kapsel 1 ml Thiosulfatlösung und Kaliumjodidlösung bringen. Das Jod reagiert dann sofort mit $Na_2S_2O_3$; der Überschuß daran wird zurücktitriert. 10 μg Cl können noch erfaßt werden, bessere Werte erhält man bei 50—100 μg. — *Kupfer* wird elektrolytisch bei 2 V und 50 mA innerhalb 10 min abgeschieden. Als Kathode dient eine Platinscheibe von 10 mm Durchmesser, als Anode ein Platindraht. Das abgeschiedene Kupfer wird mit Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und schwach essigsauer gemacht. Durch Kochen mit Harnstoff werden die nitrosen Gase entfernt. Nach dem Abkühlen wird die Kupferlösung zur Kaliumjodidlösung gegeben und das dem Kupfer äquivalente Jod mit Thiosulfat titriert. — Die Methode eignet sich für Mengen von mindestens 50 μg Cu.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, 633—644 (1957). École nat. d'Agric., Montpellier (Frankreich). G. Denk

Bestimmung von „pflanzenverfügbarem Mangan" in Böden. E. Boken[1] untersucht zwei Extraktionsmittel, nämlich einem Magnesiumnitratlösung nach F. Steenbjerg[2] und einem Calciumnitratlösung nach S. G. Heintze[3] auf Manganlösungsvermögen in Böden. Beide Extraktionsmittel extrahieren um so größere Mengen Mangan aus dem Boden je weiter das Verhältnis zwischen dem Volumen des Extraktionsmittels und der Menge an Boden ist. Mit Calciumnitratlösung wird mehr Mangan als mit Magnesiumnitratlösung extrahiert. Je enger das Verhältnis Boden: Extraktionsmittel ist, desto geringer werden die Unterschiede zwischen beiden Extraktionsmitteln im Manganextraktionsvermögen. — Werden 20 g Boden mit 200 ml Magnesiumnitratlösung ausgeschüttelt, so ergibt sich nach 24 Std noch keine völlige Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gelöstem und Ungelöstem. Verlängerungen der Schüttelzeiten steigern die Manganmengen im Extrakt. Die Pufferung der Bodensuspension ist so gut, daß bei einer Stunde Schüttelzeit p_H-Werte von 4,5—8,1 in der Magnesiumnitratlösung die Menge des extrahierten Mangan nicht veränderten. Bei Lagerung der Bodenproben kann der p_H-Wert des Bodens die Löslichkeit des Mangans nicht beeinflussen, wohl aber der Kohlenstoffgehalt, welcher die Löslichkeit verringert. Allgemein steigen die Manganwerte nach Lagern der Bodenprobe an. — Als Grenzwert, unter welchem für die Pflanze Manganmangel auftritt, wird für die Magnesiumnitratextraktion (20 g Boden, 200 ml Lösungsmittel) 4 ppm Mangan angegeben, wobei die Bodenprobenahme im Monat Juli vorzunehmen ist.

[1] Plant and Soil **9**, 269—285 (1958). Royal Vet. and Agric. Coll., Kopenhagen (Dänemark). — [2] Tidsskr. Planteavl. **39**, 401 (1933). — [3] J. agric. Sci. **28**, II, 175 (1938). W. Grütz

Zur Bestimmung der pflanzenwirksamen Phosphorsäure in Rohphosphaten verwenden F. Scheffer, A. Kloke und G. Wittkopf[1] Ionenaustauscher (Anionenaustauscher ESB-Permutit und Kationenaustauscher RS-Permutit im Verhältnis 1:1). Der auf eine Korngröße von 0,2—0,5 mm abgesiebte Austauscher wird unter Wasser aufbewahrt, mit einem Hohlmaß in sedimentiertem Zustand abgemessen und in Polyäthylenflaschen mit einer Einwaage an Rohphosphat geschüttelt

(24 Std). Nach der Schüttelung wird der abgesiebte Austauscher (0,2 mm Sieb) in ein Trichterröhrchen überführt, die ausgetauschte Phosphorsäure mit 70 ml/ 1 n Schwefelsäure verdrängt und nach der Mo.Va.-Methode colorimetrisch bestimmt. Auf saurem Boden zeigte die Austauschbarkeit der Phosphorsäure gegenüber dem Mischaustauscher die engste und gleichmäßigste Beziehung zur Düngewirkung im Vegetationsversuch. Bei 25 mg Phosphateinwaage und 25 ml Mischaustauscher wurde in 24 Std Schüttelzeit etwa die dreifache Menge der im Gefäßversuch auf saurem Boden aufgenommenen Phosphorsäure ausgetauscht.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **79**, 232—246 (1957). Univ. Göttingen. W. Grütz

Über die Bestimmung von Kohlenresten in städtischem Müllkompost berichten F. C. Gerretsen und W. A. C. Campen[1]. Zunächst werden die leicht oxydierbaren organischen Stoffe wie Eiweiße, Lignin, Hemicellulosen und Humusbestandteile mit einem Gemisch aus Trichloressigsäure, Essigsäure und Salpetersäure (Reagens nach Scharrer-Kürschner) aufgeschlossen, dann löst man mit Schweitzer-Reagens oder verdünnter Schwefelsäure die übrigen Celluloseanteile heraus. Der Rückstand, der sich aus Kohlenresten und Asche zusammensetzt, wird gewogen, geglüht und erneut gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich der Gehalt der Probe an Hausbrandkohle. — *Arbeitsweise.* 1 g der fein gemahlenen und bei 105—110° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kompostprobe wird $1^1/_2$—2 Std mit 80 ml Reagenslösung nach Scharrer-Kürschner (siehe unten) unter Rückfluß gekocht. Falls die Probe viele fettartige Stoffe enthält, muß vorher eine Fettextraktion durchgeführt werden. Man filtriert die heiße Lösung durch einen Goochtiegel, der mit Asbest ausgelegt ist, wäscht den Rückstand erst einige Male mit Reagenslösung, dann mit heißem Wasser säurefrei und schließlich mit 50 ml Aceton. Der Rückstand wird mit dem Asbestfilter quantitativ in einen Becher übergeführt und mit 100 ml Schweitzer-Reagens versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch bei bedecktem Becher unter gelegentlichem Schütteln 1 Tag stehen und filtriert dann über ein Asbestfilter oder durch einen Porzellanfiltertiegel, dessen Filterplatte mit Quarzsand abgedeckt wird. Der Rückstand wird nacheinander mit verdünnter Reagenslösung, 1,5 n Salzsäure, säurefreiem Wasser und 50 ml Aceton gewaschen, danach getrocknet, gewogen, 2 Std bei 900° C geglüht und erneut gewogen. — Zur Hydrolyse der Cellulosebestandteile mit Schwefelsäure (an Stelle der Behandlung mit Schweitzer-Reagens) läßt man den Rückstand mit 50 ml 80%iger Schwefelsäure $1^1/_2$ Std bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt dann mit Wasser auf 500 ml, erhitzt 1 Std unter Rückfluß, filtriert, wäscht säurefrei und setzt die Analyse in der beschriebenen Weise fort. — *Reagens nach Scharrer-Kürschner.* Man löst 50 g Trichloressigsäure in 1,5 l 70%iger Essigsäure, gibt 124 ml 65%ige Salpetersäure zu und verdünnt mit 70%iger Essigsäure auf 2 Liter.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 155—156 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Bodemvruchtbaarheid, Groningen und Rijkslandbouwproefstation, Maastricht (Holland). K. Machner

4. Analyse von biologischem Material

Über die methodischen Grundlagen der Blut-p_H-Messung gibt M. Schwab[1] einen ausführlichen Überblick mit 29 Literaturzitaten. Die Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden.

[1] Klin. Wschr. **1958**, 349—356. Med. Univ.-Klinik, Göttingen. K. Machner

Eine elektrometrische Methode zur schnellen r_H- und p_H-Bestimmung in Blut und biologischen Flüssigkeiten beschreibt M. Danti[1]. Zur Messung in geringen Flüssigkeitsmengen wird das bekannte V-förmige p_H-Meßgefäß der Fa. Schott verwendet, in welches die Glaselektrode und außerdem eine kombinierte Kalomel-Platin-Elektrode eintaucht, an der mittels Spezialstecker die Spannung dieser Kombination oder die der Glas-Kalomel-Elektrodenkette gemessen werden kann. Als Gerät wird der Metrohm-Kompensator E 148 C verwendet. Das Meßgefäß wird sorgfältig temperiert, der gesamte Thermostat für Messungen zwischen 4 und 40° C unter Stickstoff ist ausführlich beschrieben. Das Meßgefäß ist siliconisiert. Die p_H-Meßkette wird in Sörensen-Pufferlösung (1/15 n Na_2HPO_4 und KH_2PO_4) geeicht.

[1] Sperimentale, Sez. chim. biol. **6**, 97—105 (1956). Univ. Florenz (Italien).

K. Cruse

Die Hauptinhaltsstoffe in kleinen Mengen von Gewebe bestimmt J. Paul[1], indem er eine Reihe von Extraktionen vornimmt und die erhaltenen Lösungen untersucht. Es werden die Lipoide, Nucleinsäuren, Kohlenhydrate und im Rückstand die Proteine (aus dem Proteinstickstoff) erfaßt. — *Arbeitsweise.* Zur *Extraktion* entwässert man die Gewebsteile durch Zentrifugieren und wäscht mit einer Lösung aus NaCl, KCl und $MgSO_4$ in Wasser. Die abzentrifugierten Gewebsteile (1 mg) behandelt man zunächst 2 mal mit 2 ml-Portionen Äthanol-Äther (3:1) und dann mit 2 ml Äthanol-CCl_4 (3:1). Die vereinigten Lösungen ergeben die Lipoidfraktion. — Die neuerlich abzentrifugierten Gewebsteile werden mit eiskalter 1 n Schwefelsäure umgeschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wiederholt man die Extraktion 2 mal und erhält die Schwefelsäurefraktion. — Schließlich werden die Gewebsteile mit 1 n Perchlorsäure (2 ml) bei 70° C extrahiert. Man sammelt auch diese Lösung. Der Rückstand enthält die Proteine. — In der Lipoidfraktion bestimmt man den *Lipoidphosphor* mit Ammoniummolybdat nach B. L. Griswold, F. L. Humoller und A. R. McIntyre[2], die *Gesamtlipoide* durch Oxydation mit Silberdichromat und Messen der entstehenden Färbung bei 620 mμ. — Die Schwefelsäurefraktion dient zur Bestimmung der *Kohlenhydrate* mit Anthron nach W. E. Trevelyan und J. S. Harrison[3]. — Die Perchlorsäurelösung ergibt durch Messung der UV-Absorption bei 268 mμ die gesamten *Nucleinsäuren*. Die *Desoxyribonucleinsäure* wird nach G. Ceriotti[4] gefunden, indem man mit Indol in salzsaurer Lösung versetzt und bei 490 mμ mißt. — Zur Bestimmung des *Proteinstickstoffs* im Rückstand schließt man mit einer 1%igen Selendioxydlösung in 50%iger Schwefelsäure auf und ermittelt das erhaltene Ammonium nach Zusatz von Nessler-Reagens durch Messung bei 490 mμ. 10 μg Stickstoff/ml können auf diese Art noch erfaßt werden. — Die Fehler liegen bei Fett unter 2,5%, bei Glucose etwa bei 4% und bei Desoxyribonucleinsäure unter 4%. Die Werte für Proteinstickstoff streuen nur um Bruchteile von Prozenten.

[1] Analyst **83**, 37—42 (1958). Univ. Glasgow (Schottland). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 192 (1951); vgl. diese Z. **135**, 318 (1952). — [3] Biochemic. J. **50**, 298 (1952); vgl. diese Z. **142**, 229 (1954). — [4] J. biol. Chemistry **198**, 297 (1952); vgl. diese Z. **141**, 320 (1954).

A. Mührdel

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium im Urin empfehlen C. L. Yarbro und R. L. Golby[1] eine einfache und schnelle Methode. Man bestimmt zunächst die Summe von Calcium und Magnesium durch Titration mit Äthylendinitrilotetraessigsäure (ÄDTA). Als Indicator dient Eriochromschwarz T. Das Calcium wird dann in einer getrennten Probe mit Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N'-tetraessigsäure (ÄGTA) unter Verwendung von 1-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure (*Calcon*) als Indicator titriert. Beide Titrationen werden indirekt durchgeführt. Phosphat und Citrat stören nicht.

Größere Eiweißmengen (mehr als 1 mg/ml Urin) müssen vorher durch Fällung mit Trichloressigsäure entfernt werden. — *Arbeitsweise.* Zur *Ca-Titration* wird 1 ml der Urinprobe mit einer *Ca*-Konzentration von 1—8 mMol/l in einem 30 ml-Becher nacheinander mit 1 ml 0,7 m Kaliumcyanidlösung, 1 ml 0,01 m ÄGTA-Lösung (man löst 0,85 g des Reagenses in möglichst wenig 2 m Natronlauge und verdünnt mit Wasser auf 250 ml) und 2 ml 2 m Natronlauge versetzt. Man verdünnt mit Wasser auf 15 ml, gibt 5 Tropfen Indicatorlösung zu (150 mg Calcon werden in 100 ml Methanol gelöst) und titriert unter ständigem Rühren mit 0,1 m $CaCl_2$-Lösung (Ultramikrobürette) bis zum Farbumschlag des Indicators nach Rosa. Die ÄGTA-Lösung wird gegen die 0,1 m $CaCl_2$-Lösung eingestellt. — *Titration der Summe von Ca und Mg.* Man versetzt 1 ml der Urinprobe (mit 3—10 mMol Ca + Mg/l) mit 1 ml 0,7 m Kaliumcyanidlösung, 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung und 2 ml Pufferlösung (67,5 g NH_4Cl und 570 ml konz. Ammoniak auf 1 l), verdünnt mit Wasser auf etwa 15 ml, gibt 2 Tropfen Indicatorlösung zu (1 g Eriochromschwarz T wird in 25 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 1 ml 0,5 m Na_2CO_3-Lösung versetzt. mit Isopropanol auf 100 ml verdünnt, filtriert und im Kühlschrank aufbewahrt) und titriert mit 0,1 m $CaCl_2$-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators nach Weinrot. Die ÄDTA-Lösung wird unter Verwendung von Calcon als Indicator gegen die 0,1 m $CaCl_2$-Lösung eingestellt. — Zur Eiweißfällung versetzt man 5 ml Urin in einem 15 ml-Zentrifugenglas mit 5 ml 5%iger Trichloressigsäure, läßt das Gemisch einige Minuten stehen und zentrifugiert 10 min bei 1500 U/min. Aliquote Teile (2 ml, entsprechend 1 ml Urin) der überstehenden Lösung werden mit 0,2 ml 2 m Natronlauge neutralisiert und in der beschriebenen Weise weiterbehandelt. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 504—506 (1958). Univ., Chapel Hill, N. C. (USA).

K. Machner

Zur Bestimmung von Quecksilber in Urin schlägt F. Lupant-André[1] nachstehende Arbeitsweise vor: Man zerstört die organische Substanz durch Erhitzen von 50 ml Urin mit 10 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 300 mg Kaliumpermanganat am Rückflußkühler und weiterer Zugabe von Permanganat durch den Kühler, bis ein brauner Niederschlag entsteht, was nach etwa 15 min der Fall ist. Nach dem Abkühlen entfärbt man mit mindestens 2 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (50 g in 100 ml) und bringt erneut zum Kochen. Unter Nachwaschen des Kolbens und des Kühlers mit 100 ml Wasser wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter übergeführt, mit 2 ml Chloroform gesättigt und unter gutem Umschütteln (1 min) nacheinander mit kleinen Anteilen Dithizonlösung (0,01 g in 100 ml Chloroform) bis zur Grünfärbung der Chloroformschicht versetzt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 50 ml Schwefelsäure (1:50) und 4 ml Natriumthiosulfatlösung (1,5 g in 100 ml) 1 min geschüttelt, wobei anwesendes Kupfer als Dithizonat in der Chloroformschicht verbleibt, während Quecksilber in die wäßrige Phase übergeht. Man wäscht diese zweimal mit 5 ml Chloroform und erhitzt dann mit 5 ml gesätt. Kaliumpermanganatlösung 10 min am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wird mit Hydroxylaminhydrochloridlösung entfärbt (5 g in 100 ml), 1 ml Überschuß zugegeben und zum Kochen gebracht. Nach erneutem Abkühlen füllt man mit 1%iger Schwefelsäure auf 100 ml auf. Wenn nicht mehr als 25 μg Hg zugegen sind, werden 2 ml 6 n Essigsäure und einige Milliliter Chloroform beigegeben. Unter Vermeidung starker Belichtung wird mit 10 ml Dithizonlösung (0,001 g in 100 ml Chloroform) 1 min ausgeschüttelt und die Lichtabsorption im Photometer bei etwa 500 mμ oder 610 mμ gemessen. Zum Vergleich dient eine Lösung mit Quecksilbersalz in 50 ml Schwefelsäure (1:50) und 1 ml 5%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, auf 100 ml aufgefüllt. — Bei einem Gehalt von über 0,5 mg Hg in 50 ml Urin werden die oben bis zur Grünfärbung erhaltenen Chloroformauszüge vereinigt, mit 25 ml Wasser

und 5 ml einer KCN-Lösung (2 g in 100 ml) versetzt, 1 min geschüttelt und das Chloroform mit 10 ml Wasser ausgewaschen. Das in Lösung befindliche Dithizon wird mit 2 ml einer Bleinitratlösung (1 g in 100 ml) gefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 2 n Schwefelsäure bis p_H 7 neutralisiert und mit 0,1 n Schwefelsäure auf p_H 5,7—5,6 gebracht. Mit 0,01 n Säure wird dann genau auf p_H 5,5 (unter Messung) eingestellt. Darauf fügt man 5 ml Thiosulfatlösung (20 g in 100 ml) zu und titriert das gebildete Alkali mit 0,01 n Schwefelsäure bis wieder genau p_H 5,5 erreicht ist. 1 Hg^{++} entspricht 2 CN^- bzw. 2 H^+. An Beispielen mit quecksilberhaltigen Urinen wird die hohe Genauigkeit der Bestimmungsmethode erwiesen.

[1] J. Pharmac. Belgique, N.S., **12**, 513—518 (1957). Univ. Brüssel (Belgien).

B. Rossmann

Ein Verfahren zur Bestimmung geringer ^{14}C-Aktivitäten in ausgeatmeter Luft mit Hilfe eines Flüssig-Scinstillationszählers wird von D. S. Fredrickson und K. Ono[1] beschrieben. Es wird die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur benutzt. —

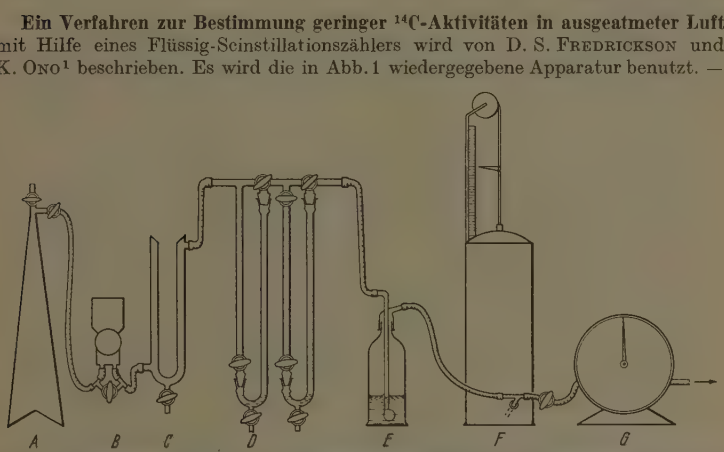


Abb. 1. Schematische Skizze der $^{14}CO_2$-Bestimmungsapparatur nach Fredrickson und Ono. *A* Douglas Beutel; *B* Pumpe mit Drosselventil; *C* Kühlfalle; *D* $^{14}CO_2$-Absorptionsfallen; *E* Kontrollwaschflasche mit $Ba(OH)_2$; *F* Spirometer; *G* Gasometer

Arbeitsweise. Die im Douglas-Beutel (*A*) gesammelte, ausgeatmete Luft wird in der Kühlfalle (*C*) mit Trockeneis-Aceton von dem vorhandenen Wasserdampf befreit, um dann in die Absorptionsfallen (*D*) gedrückt zu werden. Mit Hilfe zweier Dreiweghähne lassen sich diese sowohl in Serie schalten, als auch wechselweise allein benutzen. Die Vollständigkeit der Absorption wird mit einer $Ba(OH)_2$-Lösung (*E*) geprüft. Man beschickt eines der U-Rohre (*D*) mit 10 ml einer 0,5 m methanolischen Hyaminlösung[2]. Dieses Rohr wird zunächst von der übrigen Apparatur abgeschaltet, danach pumpt man ein Volumen von rund 3 l Luft durch die Apparatur — mit Ausnahme des Spirometers. Nach dem Wiedereinschalten des U-Rohres drückt man einen Luftstrom von ungefähr 800 ml/min in das Spirometer, wobei die Gesamtmenge der durch die Hyaminlösung geströmten Luft ungefähr 2000 ml betragen soll. Das U-Rohr wird wieder von der Apparatur abgeschaltet, das Spirometervolumen aufgezeichnet und das Restvolumen der ausgeatmeten Luft mit dem Gasometer bestimmt. Wenn nötig, kann eine zweite Bestimmung mit dem zweiten U-Rohr gleich angeschlossen werden. Man bringt nun die Hyaminlösung unter Nachspülen des U-Rohres mit 0,5 ml Methanol in ein kalibriertes, verschließbares Gefäß, fügt zu 1 ml der abgemessenen Lösung 5 ml einer 3%igen $Ba(OH)_2$-*Lösung* und titriert mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein. Die Blindprobe

führt man aus, indem man 10 ml der 0,5 m Aminlösung für einige Minuten in einem der U-Rohre, welches an die Apparatur angeschlossen ist, der normalen Raumluft aussetzt. — Zur Bestimmung der Aktivität werden 2 ml der abgemessenen Lösung in ein Röhrchen von 20 ml Fassungsvermögen gegeben, 15 ml einer 400 mg-%igen Lösung von 2,5-Diphenyloxazol (DPO) in Toluol[2] hinzugefügt, auf —10° C abgekühlt und die Aktivitätsrate bestimmt (Tri-Carb-Flüssig-Scintillationszähler der Packard Instrument Co., La Grange, Ill., USA). Eine exakte Bestimmung setzt jedoch voraus, daß bei der Berechnung der Gesamtaktivität des untersuchten Luftvolumens der absorbierte CO_2-Anteil hinsichtlich der Gesamtluftmenge berücksichtigt wird. Am einfachsten geschieht dies durch Addition des Produktes aus mMol CO_2 in der Probe (bestimmt durch Titration) und dem Volumen eines mMols (24,2 ml bei 24° C und 760 mm Hg) zu dem gemessenen Gesamtvolumen. — Führt man Experimente mit Tieren (z. B. Ratten) durch, so bringt man das Tier in eine Glasröhre möglichst geringen toten Raums und fördert die Atemluft mit einem Strom CO_2-freier Luft über die Pumpe in die Apparatur. 10 ml einer 1 m methanolischen Hyaminlösung sollen hierbei genügen, um alles CO_2, das von einer 250 g schweren Ratte in 45 min ausgeatmet wird, aufzufangen (Strömungsgeschwindigkeit rund 600 ml/min). — Der mit Hilfe einer Standardlösung von $NaH^{14}CO_3$ bestimmte Wirkungsgrad der Zählanordnung liegt für 1 ml bzw. 2 ml der 0,5 m Aminlösung in Methanol (verdünnt mit der DPO-Lösung auf 17 ml) bei 29,5 bzw. 23,4%. — Die Messungen sind innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}5\%$ reproduzierbar. 6—8 Analysen sind je Stunde durchführbar, wobei noch genaue Messungen erzielt werden sollen, wenn weniger als 10^{-6} mC/min ausgeatmet werden. Zur genauen Bestimmung der spez. und der Gesamtaktivität genügen 2 l Atemluft. Ist nur die spez. Aktivität (Impulse je Minute und mMol CO_2) von Interesse, läßt sich die Apparatur entsprechend vereinfachen.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 147—151 (1958). U.S. Publ. Health Service, Bethesda, Md. (USA). — [2] Passmann, J. M., N. S. Radin and J. A. D. Cooper: Analyt. Chemistry **28**, 484 (1956); vgl. diese Z. **154**, 278 (1957). H. Reuter

Über den Einfluß des Methämoglobins und der Lagerung auf die spektrophotometrische Kohlenoxydbestimmung im Blut nach der von L. Heilmeyer[1] angegebenen Methode berichtet M. Harboe[2]. Dabei wird das Kohlenoxydhämoglobin auf Grund von Extinktionsmessungen bei 541, 560 und 576 mμ mit Hilfe der Differenzphotometrie bestimmt. Es konnte festgestellt werden, daß auch bei Gegenwart größerer Mengen Methämoglobin das Kohlenoxydhämoglobin ohne Schwierigkeiten bestimmt werden kann, wenn für den jeweiligen Methämoglobingehalt eine entsprechende Korrektur angebracht wird. Eine längere Lagerung der Blutproben (2—4 Tage) bei 4° C oder bei Raumtemperatur beeinflußt den Kohlenoxydgehalt nur unwesentlich.

[1] Medizinische Spektrophotometrie, G. Fischer, Jena 1933, S. 86. — [2] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. **9**, 317—321 (1957). Inst. Aviation Med., Royal Norwegian Air Force, Oslo (Norwegen). K. Machner

Über Papierchromatographie von Phosphorsäureestern der Erythrocyten Geisteskranker während der Insulinschockbehandlung berichten A. Dyferman und L. Broman[1]. Vor der Chromatographie führen Verff. in Anlehnung an N. C. Ganguli[2], E. Gerlach und E. Weber[3] und G. A. Le Page[4] eine Vorreinigung und Trennung der Phosphorsäureester in 2 Fraktionen durch: die eine Fraktion bilden die in wäßrigem Milieu unlöslichen Bariumsalze (Ba I) und die andere die nach Alkoholzusatz ausfallenden Bariumsalze (Ba II). Die Umsetzung der Bariumsalze erfolgt nach P. J. Heald[5] mit Dowex-50, NH_4^+-Form, da die Na^+-Form Hydrolyse

bewirken kann. — *Ausführung.* Etwa 50 ml frisch entnommenes Blut mischt man mit 0,1 ml 25%igem Heparin und zentrifugiert 30 min bei 5° C. Nach Entfernen des Plasmas und der weißen Blutkörperchen hämolysiert man die Erythrocyten (V ml) mit 4 V ml kaltem Wasser, fällt das Eiweiß mit 0,425 V ml 50%iger Trichloressigsäure (TCE), filtriert bei 5° C und wäscht mit 2 V ml 5%iger (Gew./Vol.) TCE. Das Gesamtfiltrat + 0,025 V ml 1%iger Phenolphthaleinlösung neutralisiert man mit 3 n Kalilauge bis schwach rosa, versetzt mit 0,25 V ml 25%iger Bariumacetatlösung, stellt auf p_H 8,2 ein, läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und zentrifugiert. Den Niederschlag (= Ba I) mischt man in einem kleinen Pyrexglas 0,08 V ml Wasser + 0,04 V halb trockenem Dowex-50, NH_4^+-Form, und schüttelt 1—2 Std im Kühlraum. Nach Zentrifugieren pipettiert man die Lösung ab, wäscht den Austauscher mit 0,04 V ml Wasser und bringt die vereinten Lösungen in einem Reagensglas zur Gefriertrocknung. Den Rückstand löst man in 0,01 V ml Wasser, zentrifugiert in einem Pyrexglas und trägt 5 μl zur Chromatographie auf. Den Rückstand hebt man unter Tiefkühlung auf. Den klaren Überstand von Ba I stellt man auf p_H 8,2 ein, versetzt mit 4 Teilen Alkohol und läßt einige Stunden im Kühlschrank stehen. Den Niederschlag (= Ba II) sammelt man in einem Zentrifugenglas, das man zum teilweisen Verdunsten des Alkohols unbedeckt über Nacht stehen läßt. Ba II wird dann weiter wie Ba I behandelt. Zur Chromatographie benutzen Verff. das absteigende Verfahren mit Whatman Nr. 54 unter Verwendung eines sauren und eines alkalischen Laufmittels. Das saure geben Verff. neu an (35 ml n Butanol + 2 g TCE + 10 ml abs. Alkohol + 55 ml Wasser; Butanolphase im Trog, Wasserphase im Tank), das alkalische (70 ml Methylcellosolve + 20 ml Methyläthylketon + 7 ml konz. Ammoniak + 23 ml Wasser; vor Ammoniakzusatz läßt man das Einphasensystem einen halb mit Dowex-50, H^+-Form, gefüllten Büchnertrichter unter leichtem Unterdruck passieren) ist von D. C. MORTIMER[6] angegeben worden. Das Sichtbarmachen erfolgt in üblicher Weise durch UV-Absorption, Fluorescenz sowie mit Ammoniummolybdatreagens[7] und Ascorbinsäure[8]. Bei Insulinbehandlung erscheinen eine oder mehrere nicht identifizierte Substanzen. Die Chromatogramme von Schizophrenen und Gesunden unterscheiden sich nicht. Die Ergebnisse sind in Abbildungen und Tabellen zusammengestellt.

[1] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. **9**, 356—364 (1957). Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Naturwissenschaften **40**, 624 (1953). — [3] Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **224**, 496 (1955). — [4] In UMBREIT, W. W., R. H. BURRIS u. J. F. STAUFFER: Manometric Techniques and Tissue Metabolism, Minneapolis Burgess Pub. Co. 185 (1949). — [5] Biochemic. J. **63**, 235 (1956); vgl. diese Z. **156**, 237 (1957). — [6] Canad. J. Chem. **30**, 653 (1952). — [7] BURROWS, S., F. S. M. GRYLLS and J. S. HARRISON: Nature (London) **170**, 800 (1952); vgl. diese Z. **143**, 318 (1954). — [8] GANGULI, N. C.: Sci. and Cult. **19**, 100 (1953). E. MÜLLER, Würzburg

Zur Mikrojodidbestimmung nach C. H. BOWDEN, N. F. MACLAGAN und J. H. WILKINSON[1] bemerkt W. HÜLSEN[2], daß man die Sichtbarkeit der Flecken auf dem Papierchromatogramm bedeutend verbessern kann, wenn man das Chromatogramm in Phenoldämpfe bringt. Der gelbe Hintergrund wird dann hell- bis dunkelbraun, was die weißen Flecken ausgezeichnet hervortreten läßt. Das Chromatogramm eignet sich dann auch sehr gut zum Photographieren.

[1] Biochemic. J. **59**, 93 (1955); vgl. diese Z. **149**, 236 (1956). — [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 91 (1958). Univ. Marburg/Lahn. A. KURTENACKER

Für die Mikrojodbestimmung in biologischem Material empfehlen E. BODE und M. WALDSCHMIDT[1] folgendes Verfahren: Man versetzt in einem Zweihalskolben 2 ml Serum oder 5 ml Speichel mit 3 ml 60%iger wäßriger Chromtrioxydlösung und

25 ml 70%iger Schwefelsäure, erhitzt auf dem Sandbade, bis sich eine geschlossene Haut von Chromtrioxyd gebildet hat oder bis Schwefelsäuredämpfe auftreten, fügt nach dem Erkalten 15 ml Wasser zu und wiederholt die Naßveraschung. Dann versetzt man die abgekühlte Lösung wieder mit 15 ml Wasser, schließt an die von E. KLEIN[2] beschriebene Destillationsapparatur an und destilliert in eine mit 1 ml n Natronlauge und 2 ml Wasser beschickte Vorlage, indem man der siedenden Lösung tropfenweise 5 ml einer 60 gew.-%igen Lösung von phosphoriger Säure zulaufen läßt, innerhalb von 15 min 12—15 ml ab. Den Inhalt der Vorlage ergänzt man mit Wasser auf 20 ml, versetzt 5 ml dieser Lösung in einem Reagensglase mit 0,5 ml Arsenitlösung (siehe unten) und wärmt im Ultrathermostaten auf 34 ± 0,1° C an. Auf analoge Weise stellt man Eichlösungen mit 0,00, 0,01 usw. bis 0,06 μg Jod/5,5 ml Lösung her. Dann versetzt man die einzelnen Meß- bzw. Eichproben im Abstand von 30 sec mit je 0,5 ml 1 + 1 verdünnter gesätt. Cer(IV)-sulfatlösung in 15%iger Schwefelsäure, läßt weitere 12 min bei 34° C stehen und colorimetriert in gleichen Zeitabständen von 30 sec im Elko II mit Filter S 38. Es können Jodmengen bis zu 0,2 μg mit 5% Genauigkeit bestimmt werden. *Arsenitlösung.* Man löst 3,71 g As_2O_3 in 200 ml 0,25 n Natronlauge, neutralisiert mit 70%iger Schwefelsäure, fügt 54 ml der gleichen Säure zu, füllt mit Wasser auf 500 ml auf und löst darin 3,125 g Natriumchlorid.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 204—212 (1957). Univ.-Klinik Köln. — [2] Biochem. Z. **322**, 388 (1952); vgl. auch diese Z. **142**, 396 (1954). K. SÖLLNER

Zur Bestimmung von Eisen in biologischem Material empfiehlt I. D. P. WOOTTON[1] als einfache und genaue Methode den Aufschluß der Probe mit konz. Salpetersäure und Perchlorsäure und die Photometrierung der erhaltenen Eisen(III)-perchloratlösung. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit einem Eisengehalt von 0,2—1 mg (für Blutuntersuchungen nimmt man 2 ml, Urinuntersuchungen werden, je nach dem zu erwartenden Eisengehalt, mit 5—50 ml durchgeführt, für Gewebeuntersuchungen werden 2 g der fein zerkleinerten Probe verwendet) wird in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml eisenfreier konz. Salpetersäure so lange erhitzt (mindestens 1 Std), bis eine bräunliche oder gelbe Lösung erhalten wird (falls erforderlich, muß noch mehr Salpetersäure zugegeben werden). Man läßt abkühlen, versetzt mit 5 ml 10 n Perchlorsäure, verdampft langsam (1,5—2 Std) zur Trockne, löst den Rückstand unter Erwärmen in 10 ml 10 n Perchlorsäure, kocht auf, kühlt ab, spült quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben (bei Gegenwart von Kaliumperchlorat wird vorher zentrifugiert), füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 240 mμ unter Verwendung von 1 cm-Quarzküvetten. Das Photometer wird vorher mit einer Blindlösung (1 n Perchlorsäure) auf 100% Durchlässigkeit eingestellt. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Standardlösung verwendet, die wie folgt angesetzt wird: Man löst 500 mg reines Eisen in einem Gemisch aus 60 ml konz. Salpetersäure und 100 ml Wasser, verdünnt mit Wasser auf 1 l, bringt 2 ml dieser Lösung (entsprechend 1 mg Fe) mit 5 ml 10 n Perchlorsäure zur Trockne, löst den Rückstand in 10 ml 10 n Perchlorsäure und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. — Da die optische Dichte von Eisen(III)-perchloratlösungen temperaturabhängig ist, muß auf konstante Arbeitstemperatur geachtet werden. Kleinere Eisenmengen (0,02—0,1 mg) können bestimmt werden, wenn man zur Messung nicht auf 100 ml auffüllt, sondern 10 ml verwendet.

[1] Biochemic. J. 68, 197—199 (1958). Postgraduate Med. School, London (England.) K. MACHNER

T. PETERS und T. J. GIOVANNIELLO[1] haben das von ihnen zur *Serumeisenbestimmung* angegebene photometrische Verfahren[2] korrigiert, da nachträglich festgestellt worden ist, daß keine einwandfreie Phasentrennung erzielt werden kann,

wenn das verwendete Farbreagens [eine 0,02%ige Lösung von Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) in einem Gemisch aus 3 Teilen Isopropanol und 1 Teil Isoamylalkohol] etwas mehr als die vorgeschriebene Isoamylalkoholmenge enthält. Es wird daher empfohlen, eine 0,02%ige Lösung von Bathophenanthrolin in Isopropanol allein an Stelle der früher angegebenen Reagenslösung zu verwenden. Da sich das Reagens nur sehr langsam in dem Alkohol löst, läßt man das Gemisch über Nacht stehen.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 494 (1958). Mary Imogene Bassett Hospital, Cooperstown, N.Y., und Boston Veterans Administration Hospital, Boston, Mass. (USA). — [2] Peters, T., T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross uod A. P. Trakas: J. Lab. clin. Med. 48, 280 (1956); vgl. diese Z. **156**, 390 (1957). K. Machner

Die Prüfung der elektrophoretischen Eigenschaften von Blutserum einiger wirbelloser Tiere beschreiben K. R. Woods, E. C. Paulsen, R. L. Engle jr. und J. H. Pert[1]. Es wurden 14 verschiedene Arten von *Arthropoda crustacea* und je 2 Arten von *Arthropoda arachnoidea* und *mollusca* untersucht. Die Ergebnisse sind aus den wiedergegebenen Elektrophoresestreifen zu entnehmen.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **127**, 519—520 (1958). Marine Biol. Lab., Woods Hole, Mass. und Med. Center, New York (USA). D. Jentzsch

Versuche zur elektrophoretischen Analyse von Frauenmilch haben nach A. Cresseri und O. Giacalone[1] folgendes ergeben: Wird eine mit Aceton gefällte und mit Trichloressigsäure enteiweißte Fraktion von Frauenmilch in freier Phase der Elektrophorese in Phosphatpufferlösung von p_H 6,0 unterworfen (6,7 V/cm), so werden drei Hauptkomponenten verschiedener Beweglichkeiten (1,0, 2,4, und 5,8 · 10^5 $cm^2/sec \cdot V$) feststellbar. Die 0,1%ige Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 274 mμ. — Wird auf Papierstreifen in Boratpufferlösung von p_H 9,0 (Ionenstärke 0,12), 160 mg Probelösung je Milliliter enthaltend (Aufgabe 0,02 ml), 6 Std mit 0,05 mA/cm der Elektrophorese unterworfen und mit Amidoschwarz gefärbt, so sind nur zwei Zonen feststellbar, die sich mit Toluidinblau nicht anfärben lassen. — Wird schließlich nach E. L. Durrum[2] auf 35×35 cm großen Papierbogen (Macherey und Nagel, Nr. 214) mit Boratpufferlösung (p_H = 9,0, Ionenstärke 0,03) bei 0—4° C 24 Std mit 900 V entsprechend etwa 18 mA elektrolysiert (Aufgabe 10%iger Probelösung), so sind ebenfalls 2 Zonen erkennbar, die sich mit Amidoschwarz und (die langsamere besonders intensiv) mit Schiffschem Reagens anfärben lassen. In 12 Fraktionen abgenommen wird auf Proteingehalt, Gesamtstickstoff, Bial-positive Substanz, Glucoside, Methylpentosen und Hexosamine analysiert und festgestellt, daß die langsamste Fraktion, die nur in der freien Elektrophorese beobachtet wird, vornehmlich glucosidischen Charakter besitzt, daß die Fraktion mittlerer Beweglichkeit und mit besonderer Affinität zu Schiffschem Reagens vermutlich ein Mucopolysaccharid oder Mucoprotein ist, und daß die dritte, ebenfalls mit Amidoschwarz oder Schiffschem Reagens anfärbbare Fraktion ähnlicher Natur ist und sich nur durch die größere Beweglichkeit und geringere Affinität zum Schiffschen Reagens von der zweiten Fraktion unterscheidet.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 796—799 (1957). Lab. Biologia Mailand (Italien). — [2] J. Amer. chem. Soc. **73**, 4875 (1951). K. Cruse

Zum Nachweis vieler stickstoffhaltiger, biologisch wichtiger Verbindungen führen D. P. Schwartz und M. J. Pallansch[1] diese mit Hilfe von tertiärem Butylhypochlorit in Stickstoff-Chlorverbindungen über. Zur Erzielung klarer Flecke wird das Chromatographierpapier 3mal nach der aufsteigenden Methode mit Wasser gewaschen. Die zu untersuchenden Substanzen werden in Wasser, in 0,5 n Salzsäure oder in 1 n Ammoniaklösung gelöst. Salzsaure Verbindungen werden

zuvor mit 2 n Ammoniumhydroxydlösung neutralisiert. Nach Auftragen der Stoffe auf die Startlinie wird unter Verwendung von Methanol-Wasser-Pyridin (80:20:4) aufsteigend chromatographiert .Wenn nach etwa 2,5 Std das Lösungsmittel bis oben aufgestiegen ist, wird das Papier entfernt und über Nacht bei 40—50° C getrocknet. Dann wird mit einer Lösung von 1 Teil tert. Butylhypochlorit in 99 Teilen 10vol-%igem Eisessig in 1,2-Dichloräthan besprüht. Nach 5—10 min wird mit einer Lösung, die 1% Kaliumjodid und 1% lösl. Stärke enthält, wieder besprüht. (Zur Haltbarmachung der letzteren dient ein Zusatz von 5 mg-% Quecksilberjodid.) Auf farblosem Grund entstehen so blaue oder purpurblaue Flecke. Von 98 N-haltigen Verbindungen blieben nur 5 ohne Reaktion. In einer Tabelle sind die Mindestmengen angegeben, die sich noch einwandfrei nachweisen lassen. Die Methode wurde auch auf die Papierelektrophorese angewandt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 219—221 (1958). U. S. Dep. Agr. Washington, D. C. (USA). B. Rossmann

Zur Vereinfachung serienmäßiger Urinuntersuchungen geben J. Fischl und N. Pinto[1] Tüpfelmethoden an. Durch Vergleich mit Tüpfeln, die mit bekannten Mengen des gleichen Stoffes erhalten werden, sind die Nachweise in allen Fällen auch zur halbquantitativen Bestimmung verwendbar, deren Genauigkeit für den klinischen Gebrauch genügt. Zum *Eiweißnachweis*, werden Filtrierpapierstreifen (Whatmanpapier Nr. 1, 3 cm breit) mit einer Lösung, die 5% Sulfosalicylsäure und 0,5% Lichtgrün (Light green S. F. Yellowish, National Aniline Division, New York, N.Y., USA) enthält, getränkt. Die zu untersuchenden Urine werden mit je 1 Tropfen aufgetragen und nach dem Eintrocknen wird der Streifen in 2%iger Essigsäure gewaschen. Dies wird noch zweimal wiederholt. Vorhandenes Albumin ist durch grüne Flecken zu erkennen. — Zum *Nachweis des Urobilinogens* werden die Streifen mit einer Lösung behandelt, die 5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 60 ml Methanol und 5 ml konz. Orthophosphorsäure enthält. Die aufgetragenen verdächtigen Urinproben geben nach 5—15 min eine rosa bis kirschrote Färbung. Normaler Urin ergibt gelbe Flecken. — *Zur Glucosebestimmung* werden Streifen angefertigt, die mit 10%iger Natriumcarbonatlösung oder mit Benedicts Reagens[2] getränkt sind. Nach dem Auftragen der Probe wird das Papier 10—15 sec mit einem Bügeleisen (150—160° C) behandelt. Braunfärbung zeigt Glucose an. — *Bilirubin* wird auf Filterstreifen, die mit 10%iger Bariumchloridlösung vorbehandelt sind, nachgewiesen. Hierbei ist es erforderlich eine dickere Filterpapierunterlage zu wählen, weil zur Reaktion 5—10 Tropfen Urin aufgetragen werden müssen. Mit dem Reagens nach Fouché (10 ml 10%ige Eisen(III)-chloridlösung in 90 ml 10%iger Trichloressigsäure) wird bei Anwesenheit von Bilirubin eine blaugrüne Färbung erhalten. — *Aceton* wird auf einer Tüpfelplatte nachgewiesen, indem in deren Vertiefungen 0,5 g einer Mischung aus 200 g Ammoniumsulfat, 1,0 g Nitroprussidnatrium und 200 g wasserfreiem Natriumcarbonat gegeben wird. Acetonhaltiger aufgetropfter Urin gibt sich durch Violettfärbung kund. — *Nitrite* im Urin lassen sich auf Papierstreifen nachweisen, die nacheinander mit Lösungen von 0,4 g Sulfanilamid in 50 ml Aceton und 0,1 g α-Naphthylamin in 90 ml Äthanol, dem 10 ml gesättigte Citronensäurelösung zugesetzt sind, getränkt werden. Nitrite (> 1 mg-%) im Urin geben nach 10—15 min Rotfärbung.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 527—533 (1957). Gov. Hospital, Zrifin (Israel). — [2] Gradwohl, R. B. H.: Clinical Laboratory Methods and Diagnosis. Vol. I, 4. Auflage, Henry Kimpton, London, 1948, S. 54. B. Rossmann

Die chromatographische Trennung von anorganischem Orthophosphat, Adenosinmono- (AMP), Adenosindiphosphat (ADP), Pyrophosphat, Adenosintri- (ATP) und Adenosintetraphosphat (ATeP) *mit Hilfe eines Eluenten* (Natrium-

acetat, Salzsäure, Natriumchlorid) *gleichmäßig ansteigender Konzentration* in einer besonderen Apparatur beschreiben C. Liébecq, G. Hunebelle und M. Louis[1]. Die chromatographische Trennung wird in einer Säule von 1 cm² Querschnitt mit 1 g Dowex-2-Austauscher (200—400 mesh, X8) in Chloridform ausgeführt. Das Eluat wird in Fraktionen von 12,5 ml mit Hilfe eines Fraktionssammlers, der 50 Röhrchen enthält, aufgefangen. Die Fraktionen werden über die Absorption bei 260 mμ auf ihren Gehalt an den einzelnen Komponenten geprüft. Der gleichmäßige Konzentrationsanstieg im Eluenten wird durch die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur erreicht: Der Erlenmeyer *I* wird durch die Öffnung *A* mit dem „Kopfeluenten" gefüllt (270 ml), wobei dieser durch entsprechende Hahnstellung bis zum unteren Ende *b* des Erlenmeyer *Ib* fließt. Dann wird der „Schwanzeluent" (340 ml) in Erlenmeyer *II* durch die Öffnung *B* gegossen. Nach dem Öffnen der beiden Hähne kann das Eluieren beginnen. Messungen mit reinem Wasser als „Kopfeluent" und einer Farbstofflösung als „Schwanzeluent" zeigten einen nahezu linearen Konzentrationsanstieg für den „Schwanzeluenten" in Abhängigkeit vom gesamten ausgeflossenen Volumen. — *Arbeitsweise.* Die auf die Säule aufgegebene Lösung soll 5—10 μMole der Nucleotidenmischung in 1 n Ammoniak enthalten. Es wird dreimal mit 5 ml Wasser nachgespült. Die chromatographische Analyse wird im allgemeinen in 2 Umläufen des Probensammlers ausgeführt. Der Abfall des pH-Wertes im ersten Teil des Versuches wird durch Zugabe von Natriumacetat gebremst. Im zweiten Teil dient der „Schwanzeluent" des ersten Teiles als „Kopfeluent". Der Erfolg von Trennungen verschiedener Gemische der oben genannten Substanzen wird in Diagrammen gezeigt. In einer Tabelle werden die erhaltenen Ergebnisse mit den nach der Methode von W. E. Cohn u. C. E. Carter[2] gewonnenen verglichen. Die Übereinstimmungen für AMP und ADP sind gut, für ATP und ATeP wird mit der ersteren Methode eine wesentlich bessere Auftrennung erreicht, die Summe aus beiden Komponenten stimmt für beide Methoden wieder gut überein. Die Trennungsmöglichkeiten werden auch auf handelsübliche Produkte mit Erfolg angewendet.

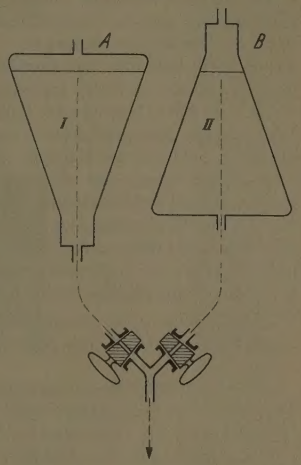


Abb. 1. Apparatur nach Liébecq u. Mitarb. zur Chromatographie mit Hilfe der gradient elution-Methode

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1227—1232 (1957). Univ. Lüttich. (Belgien). — [2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 4273 (1950). D. Jentzsch

Zwei Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung der Cholinesteraseaktivität teilen E. M. Gal und E. Roth[1] mit. Beide Verfahren machen von der Tatsache Gebrauch, daß Cholinesterase auch Thiocholinester hydrolysiert. Bei der ersten Methode wird die Minderung der Extinktion bei 228—229 mμ gemessen, die durch das Schwinden der C—S Bindung bedingt ist; bei der zweiten mißt man bei 600 mμ die Abnahme der blauen Farbintensität von 2,6-Dichlorindophenol, die durch dessen Reduktion durch das frei werdende Thiocholin bedingt ist. Als Substrat muß man die Chloride und nicht die Jodide der Thiocholinester verwenden, da Jodid eine störende Eigenabsorption besitzt. — *Ausführung. I.* In die 1 cm-Küvette gibt man 1 ml einer Salzlösung, die 0,04 m an $MgCl_2$ und 0,1 m an NaCl ist, 1 ml 0,1 m Kalium-

phosphatpufferlösung (p_H 7,4) oder 0,02 m Tris-Pufferlösung (Tris-[oxymethyl]-aminomethan) (p_H 7,6), 0,1—0,001 ml Enzymlösung und soviel Wasser, daß nach Zugabe von 0,1 ml Substratlösung ein Gesamtvolumen von 3 ml entsteht. Die zuletzt zugesetzte Substratlösung soll so beschaffen sein, daß in der Küvette (3 ml) $1{,}76 \cdot 10^{-4}$ Mol Acetylthiocholinchlorid vorliegen. Wird eine Hemmstofflösung zugesetzt, muß man entsprechend weniger Wasser nehmen. Die vergleichsweise Aktivität wird entweder ausgedrückt in μMol hydrolysiertem Thiolester/Std/mg Enzymprobe oder in empirischer Einheit, die eine Änderung der Extinktion um 0,001 in einer Minute entspricht. — Bei *Bestimmungen der Enzymaktivität in Gewebshomogenaten* fällt man das Eiweiß mit 0,5 ml eiskalter 50%iger Perchlorsäure (aus welcher Menge, ist nicht angegeben, Ref.) (Trichloressigsäure stört), zentrifugiert 15 min bei 2500 U/min in der Kühlzentrifuge und benutzt einen aliquoten Teil des Überstandes. Entsprechende Kontroll- und Blindversuche müssen mit angesetzt werden. — *II.* In die Küvette gibt man 1 ml 0,1 m Phosphatpufferlösung; 1 ml obiger Salzlösung; eine aliquote Enzymmenge; 0,15 ml 10^{-3} m 2,6-Dichlorindophenol; 0,1 ml Substratlösung (oben) und so viel Wasser, daß es 3 ml ergibt. Gegen einen 3 ml Blindansatz aus Puffer-, Salzlösung und Wasser (1:1:1) mißt man die Extinktion bei 600 mμ und 30° C alle 3 min. Die Werte beider Methoden stimmen gut mit denen des manometrischen Verfahrens überein. Die Cholinesteraseaktivität sowie die Hemmung lassen sich noch in 0,01—0,001 ml bestimmen.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 316—326 (1957). Veterans Admin. Hosp., Sepulveda und Univ. Los Angeles, Calif. (USA). E. Müller, Würzburg

Eine neue Methode zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung in Kupferoxydasen mit Oxalyldihydrazid und Acetaldehyd in ammoniakalischer Lösung beschreiben G. R. Stark und Ch. R. Dawson[1]. Der Kupfergehalt von Oxydasen ist ein Kriterium für ihre Reinheit. — *Ausführung.* Kupferhaltige Proteinproben (0,2—0,4 μg Cu/ml) werden im 10 ml-Meßkolben mit 1,2 ml konz. Ammoniak, 0,8 ml gesättigter Oxalyldihydrazidlösung (Diäthyloxalat und Hydrazinhydrat werden in Äthylalkohol vermischt, der entstehende weiße Niederschlag sofort abgetrennt und aus Cu-freiem Wasser umkristallisiert, Fp: 238.8°—238.2° C unter Zersetzung) und 2,0 ml 40%iger Acetataldehydlösung versetzt und bei 20° C zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt nach 30 min Wartezeit gegen einen Blindansatz bei 542 nm in 10 mm Schichtdicke. Daneben wird jeweils täglich eine Kupfertestlösung untersucht und aus diesen Meßwerten der Kupfergehalt der Proben errechnet. Die Färbung befolgt von 0,2—0,9 μg Cu/ml das Lambert-Beersche Gesetz und ist 48 Std beständig. Cd, Ni, Fe^{II}, Zn, Co und Ca (bis zu 100fachem Überschuß) stören die Bestimmung nicht. Mn^{II} stört schon, wenn es in der gleichen Größenordnung wie Cu vorhanden ist. Gelatine, β-Lactoglobulin und Glutathion stören ebenfalls nicht. Rinder-Plasmaalbumin stört, jedoch kann durch Zugabe von 0,2 m Salzsäure vor dem Ammoniakzusatz die Störung verhindert werden. Es werden Vergleiche zwischen Aktivitäten verschiedener Oxydaseproben mit den Kupfergehalten angestellt und tabellarisch wiedergegeben. Die Bestimmung von weniger als 0,1 μg Cu/ml in Proteinen kann mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 3% durchgeführt werden und zeigt sich der Methode von R. E. Peterson und M. E. Bollier[2] mit Bis-cyclohexanon-oxalyldihydrazon hinsichtlich Empfindlichkeit, Beständigkeit und Ausführung überlegen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 191—194 (1958). Columbia Univ., New York. — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1195 (1955); vgl. diese Z. **151**, 151 (1956). H. Pohl